

UNIVERSAL ROOM
LIBRARY
OF MICH.

ANNALEN DER PHYSIK

GEGRÜNDET 1799 DURCH F. A. C. GREN
UND FORTGEFÜHRT DURCH L. W. GILBERT,
J. C. POGGENDORFF, G. u. E. WIEDEMANN,
P. DRUDE

VIERTE FOLGE
BAND 81 HEFT 7
DER GANZEN REIHE 386. BANDES 7. HEFT

KURATORIUM:
M. PLANCK, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK



LEIPZIG

VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen und der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Im Jahre 1926 erscheinen die Bände 79, 80 und 81 à 8 Hefte. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.— zuzüglich Rm. —.80 für Porto bei direkter Zusendung für das Inland und Rm. 1.60 für das Ausland.

Redaktionsschluß am 5. November 1926.

Inhalt

	Seite
1. W. Arkadiew. Die Reflexion Hertzscher Wellen an ferromagnetischen Drahtgittern	643
2. M. C. Johnson. Die Verteilung der Intensität in einer von positiven Strahlen ausgehenden Spektrallinie	666
3. Enrique Gaviola. Die Abklingungszeiten der Fluoreszenz von Farbstofflösungen	681
4. H. Hellmann und H. Zahn. Die Dielektrizitätskonstanten gutleitender Elektrolytlösungen. (Zweiter Teil.)	711

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **München, Kolberger Straße 16.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.



ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE. BAND 81

1. Die Reflexion Hertzscher Wellen an ferromagnetischen Drahtgittern; von W. Arkadiew

§ 1. Über die Absorption bei der Reflexion

In einer früheren Arbeit¹⁾ habe ich die Formel erhalten, die den Reflexionskoeffizienten P der auf ein ferromagnetisches Metall senkrecht fallenden Energie darstellt:

$$(1) \quad P = 1 - \frac{W}{\pi c} \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\mu_0}},$$

hier stellen ε_0 und μ_0 die Dielektrizität und die Permeabilität des Mediums dar, in welchen die Reflexion stattfindet, und W ist der in elektromagnetischen CGS.-Einheiten ausgedrückte Widerstand von 1 cm^2 der spiegelnden Oberfläche für den Wechselstrom von der Periode T der einfallenden Welle. Dieser Widerstand ist gleich:

$$(2) \quad W = 2\pi \sqrt{\frac{\mu_k}{\sigma T}},$$

wobei μ_k die scheinbare Permeabilität und σ die Leitfähigkeit des Metalls bedeuten. Die von 1 zu subtrahierende Größe ist die Absorption bei der Reflexion α . Sie ist dem Wechselstromwiderstande eines Leiters proportional, der seinerseits der von mir früher²⁾ betrachteten Funktion

$$s' = \sqrt{\frac{\mu_k}{\lambda}} = \sqrt{f'}$$

proportional ist. Die letztere Größe ergibt zur Untersuchung eine bequeme Art des magnetischen Spektrums. Darum kann die Messung der Abhängigkeit der Größe P von λ Material zu einer bequemen Bearbeitung bieten.

Hier unterscheidet sich aber P von 1 so wenig, daß schon in Wärmewellen der Unterschied $\alpha = 1 - P$ viel kleiner, als

1) Ztschr. f. Physik 38. S. 908. 1926.

2) Ztschr. f. Physik 27. S. 37. 1924.

der Beobachtungsfehler ist; in den Hertzschen Wellen aber, wo die magnetischen Spektra das größte Interesse darbieten, beträgt die Absorption α nur einige Zehntausendstel. Darum strebt man danach diesen Unterschied zu vergrößern.

1. Man kann dazu den Spiegel in ein Dielektrikum eintauchen; aus (1) folgt, daß α damit $\sqrt{\epsilon_0}$ -mal vergrößert wird.

2. Mittels der wiederholten Reflexion zwischen zwei parallelen Spiegeln kann man α mehrmals vergrößern; nach den n Spiegelungen haben wir $P^n = 1 - n\alpha$; bei Wasserfüllung beträgt der Unterschied $n\sqrt{\epsilon_0}\alpha = 9n\alpha$.

3. Man erregt die Hertzschen Wellen in einem Hohlraum mit Wänden aus dem zu untersuchenden Metall und man mißt die Erwärmung eines dort eingeschlossenen Thermoelementes. Die Erwärmung wird desto größer sein, je kleiner die Absorption der Wände α und folglich, je größer die Lebensdauer der in dem Hohlraum ausgestrahlten Energie ist, d. h. die elektrische Reverberation.

4. Die vierte Methode ist auf der Vergrößerung des Widerstandes W begründet. Man nimmt nicht die glatte Oberfläche, sondern man ersetzt den Spiegel durch eine mit parallelen, dünnen geraden Drähten bespannte Ebene (Hertzsche Gitter). Schon Hertz hat gezeigt, daß die Gitter mit nicht zu selten gespannten Drähten für die entsprechend polarisierten Wellen undurchsichtig sind, und daß sie die elektromagnetische Energie praktisch ebenso gut reflektieren, wie eine ununterbrochene Metalloberfläche. Das heißt, daß die Ströme, die unter dem Einfluß des elektrischen Feldes der Wellen in den Gitterdrähten entstehen, die gleiche reflektierende Wirkung ausüben, wie die Ströme in glatten Platten, und daß die gesamte Elektrizitätsmenge, die in den Drähten fließt, derjenigen in der Spiegeloberfläche gleich ist. Die Wärmewirkung dieser Ströme ist um so größer, je größer der Widerstand des Leiters ist, in welchem sie fließen. Deshalb kann man das Reflexionsvermögen des Gitters zu berechnen versuchen, indem man in dem Ausdruck (1) statt W des Spiegels den Widerstand von 1 cm^2 des Drahtgitters einsetzt. Falls der Abstand der parallelen Drähte a ist, so wird die Anzahl der Drähte auf 1 cm des Gitters $1/a$ sein. Ist der Wechselstromwiderstand von 1 cm jeden Drahtes w' , so ist der Wider-

stand von 1 cm^2 des Gitters gleich aw' . Darum ist der Reflexionskoeffizient eines genügend dichten Gitters bei $\epsilon_0 = \mu_0 = 1$ gleich

$$(3) \quad P = 1 - \frac{aw'}{\pi c}.$$

Falls der Drahthalbmesser b viel größer als die Tiefe des Eindringens der Wellen in das Metall ist, so ist $w' = \frac{W}{2\pi b}$, was für Drähte von gewöhnlicher Dicke gilt.

Darum ist

$$(4) \quad P = 1 - \frac{aW}{2\pi^2 b c}$$

oder

$$(5) \quad P = 1 - \frac{\alpha}{\pi b c} \sqrt{\frac{\mu_k}{\sigma T}}.$$

Später werden wir sehen, daß dieselbe Formel sich auch aus der Gittertheorie ergibt. Aus Gesagtem geht hervor: *die Absorption bei der Reflexion von einem dichten Gitter ist um sovielmal größer, als bei der Reflexion von einem Spiegel, um wievielmals die Spiegelfläche größer als die Drahtoberfläche im gegebenen Gitter von denselben Dimensionen ist.*

Das gestattet zu berechnen, daß die Absorption bei der Reflexion von einem Gitter aus Drähten von $0,02 \text{ mm}$ Durchmesser bei 1 mm Abstand voneinander $100/2\pi \approx 16$ mal größer ist, als diejenige eines Spiegels aus demselben Metall.

§ 2. Theorie der ferromagnetischen Hertzschen Gitter

Falls das Gitter nicht genügend dicht ist und einen Teil der Energie durchläßt, so verlieren die gewonnenen Formeln ihre Bedeutung. In diesem Fall benutzt man die Gittertheorie von Gans¹⁾, die voraussetzt, daß die Größe b gegen a klein ist, und daß a gegen die Länge $\lambda = cT$ der einfallenden Welle ihrerseits klein ist.

Aus der Gleichung von Gans (64) folgt, daß das Reflexionsvermögen des Gitters

$$(6) \quad P = \frac{1}{u^2 + (1 + v)^2}$$

ist, wobei u und v aus der Gleichung

$$(7) \quad u - iv = \frac{2a}{\lambda} \left(\lg \frac{a}{2\pi b} + \tau_0 \right)$$

1) R. Gans, Ann. d. Phys. 61. S. 447. 1920; 66. S. 427. 1921.

zu bestimmen sind. Die Größe τ_0 ist in der ersten Arbeit von Gans (1920) für $\mu = 1$ gegeben, d. h. für unmagnetische Drähte. In der zweiten Arbeit gibt er die Formeln für $\mu \neq 1$; das ist aber auch nicht genug, da die magnetische Leitfähigkeit ϱ dabei außer acht gelassen ist. Man kann das tun, wenn man die Grundgleichungen, die Gans benutzt, durch die vervollständigten¹⁾ Gleichungen des elektromagnetischen Feldes ersetzt. In diesem Fall haben wir für sinusoidale Vorgänge in dem elektromagnetischen Maß:

$$(8) \quad \text{rot } H = \varepsilon' \frac{\partial E}{\partial t},$$

$$(9) \quad -\text{rot } E = \mu' \frac{\partial H}{\partial t},$$

wobei

$$\varepsilon' = \varepsilon - i\sigma', \quad \sigma' = 2\sigma T, \quad \mu' = \mu - i\varrho', \quad \varrho' = 2\varrho T$$

sind. Differenziert man (8) nach t und bildet man den Wirbel von (9), so findet man

$$(10) \quad \varepsilon' \mu' \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \Delta E.$$

Die Gitterdrähte und der elektrische Vektor sind der z -Achse parallel. Darum $E = E_z$. Setzt man

$$(11) \quad E_z = U e^{i2\pi n t},$$

so findet man aus (10), daß

$$(12) \quad k^2 U + \Delta U = 0,$$

wo

$$(13) \quad k^2 = \frac{4\pi^2}{T^2} \varepsilon' \mu'$$

ist. Für das Metall von Drähten bei Hertzschen Wellen ist ε gegen σ' sehr klein. Deshalb ist

$$(14) \quad k^2 = -i \frac{4\pi^2}{T^2} \sigma' \mu'.$$

U hängt von z nicht ab. Das Integral der Gleichung (12) stellt Gans in der Form

$$(15) \quad U = C_0 J_0(kr) + C_1 J_1(kr) \cos \vartheta + \dots$$

1) W. Arkadiew, Phys. Ztschr. 14. S. 928. 1913; Ztschr. f. Phys. 27. S. 37. 1924. Auch O. D. Chwolson, Lehrb. d. Phys., Ergänzt.-Bd., Kap. XVII, 1926.

dar, wo r und ϑ Polarkoordinaten auf der xy -Ebene sind, deren Pol der Schnittpunkt der Drahtachse mit jener Ebene ist, C die Konstanten und J die Besselschen Funktionen bedeuten. Die Grenzbedingungen drücken die Stetigkeit an der Oberfläche des Drahtes der tangentiellen Komponenten von E und H aus. Falls im Drahtinnern U den Wert U_i und im Außenraum U_a hat, so wird die Stetigkeit von E gemäß (11) bei $r = b$ durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$(16) \quad U_i = U_a.$$

Aus der Gleichung (9) folgt, daß im Drahtinnern

$$\frac{1}{\mu'} \frac{\partial E_{\phi i}}{\partial r} = \frac{\partial H_{\phi i}}{\partial t}$$

und im Außenraum

$$\frac{\partial E_{\phi a}}{\partial r} = \frac{\partial H_{\phi a}}{\partial t}.$$

An der Oberfläche ist $H_{\phi i} = H_{\phi a}$; darum ist bei $r = b$

$$(17) \quad \frac{1}{\mu'} \frac{\partial U_i}{\partial r} = \frac{\partial U_a}{\partial r}.$$

U_a stellt bei Gans eine Funktion von φ_1 , φ_2 und φ_3 dar, so daß

$$U_a = \alpha \varphi_1 + \beta + \gamma \varphi_2 + \delta \varphi_3.$$

Bei $r = b$ ist

$$\varphi_1 = 0; \quad \varphi_2 = \lg \frac{\pi b}{a}; \quad \varphi_3 = 2b \cos \vartheta;$$

$$\frac{\partial \varphi_1}{\partial r} = 2 \cos \vartheta; \quad \frac{\partial \varphi_2}{\partial r} = \frac{1}{b}; \quad \frac{\partial \varphi_3}{\partial r} = 0.$$

Gemäß (15) und (16) erhalten wir, wenn wir uns auf die ersten zwei Glieder der Reihe (15) beschränken,

$$\beta + \gamma \lg \frac{\pi b}{a} + 2b \delta \cos \vartheta = C_0 J_0(kb) + C_1 J_1(kb) \cos \vartheta$$

und mittels (17)

$$2\alpha \cos \vartheta + \frac{\gamma}{b} = C_0 \frac{k}{\mu'} J_0(kb) + C_1 \frac{k}{\mu'} J_1'(kb) \cos \vartheta.$$

Die Koeffizienten bei $\cos \vartheta$ sind gleich; darum erhalten wir vier Gleichungen, aus deren C_0 und C_1 leicht eliminiert werden können. Da τ_0 gleich dem Bruch

$$\tau_0 = \frac{\beta + \gamma \lg \frac{\pi b}{a}}{\gamma}$$

ist, so finden wir im Resultat der Elimination von C_0 und C_1

$$\tau_0 = \frac{\mu'}{k b} \frac{J_0(k b)}{J_0'(k b)} = - \frac{\mu'}{k b} \frac{J_0(k b)}{J_1(k b)}.$$

In der Arbeit von Wwedensky¹⁾ finden wir die Tafeln und Kurven zur Berechnung des Widerstandes w' und der Selbstinduktion L_i der Drähte aus den ferromagnetischen Metallen bei verschiedenen μ und ϱ für die Frequenz $\nu = 2\pi/T$. Die Werte w' und L_i bestimmt man aus der Gleichung

$$\frac{w' + i \nu L_i}{w} = \frac{k b}{2} \frac{J_0(k b)}{J_1(k b)},$$

wo w den Gleichstromwiderstand bedeutet. Hieraus

$$\tau_0 = - \frac{2 \mu'}{k^2 b^2} \frac{w' + i \nu L_i}{w}.$$

Substituiert man k^2 aus (14), so erhält man:

$$(18) \quad \tau_0 = \frac{T w}{4 \pi} (B - i A),$$

wo

$$(19) \quad A = \frac{w'}{w} \quad \text{und} \quad B = \frac{\nu L_i}{w}.$$

Setzt man den Ausdruck von τ_0 aus (18) in (7) ein, so haben wir:

$$(20) \quad u = \frac{2a}{\lambda} \lg \frac{a}{2\pi b} + h B \quad \text{und} \quad v = h A,$$

wobei

$$(21) \quad h = \frac{a w}{2 \pi c} = \frac{a \omega}{6 \pi \cdot 10^3}.$$

Hier stellt ω in Ohm den Widerstand von 1 m des Drahtes dar. Die Werte A und B können aus den Tabellen von Schillerow in der Arbeit von Wwedensky nach den Parametern

$$(22) \quad \frac{\varrho'}{\mu} \quad \text{und} \quad x = b \sqrt{\frac{\pi \mu \nu \sigma}{2}} = \sqrt{\frac{\pi \mu}{w T}} = 97,2 \sqrt{\frac{\mu}{\omega \lambda}}$$

entnommen werden.

Bei großen x (Größenordnung von 10 und mehr) ist

$$(23) \quad A = \sqrt{\frac{\pi \mu_k}{w T}} \quad \text{und} \quad B = \sqrt{\frac{\pi \mu_n}{w T}},$$

wo

$$(23') \quad \mu_k = \sqrt{\mu^2 + \varrho'^2} + \varrho', \quad \mu_n = \sqrt{\mu^2 + \varrho'^2} - \varrho' \quad \text{und} \quad \varrho' = 2 \varrho T.$$

1) B. Wwedensky, Ztschr. f. Phys. 34. S. 309. 1925.

Falls der Drahtwiderstand w unendlich klein ist und $\sigma = \infty$, so verschwinden die Glieder mit w und u erhält den Wert

$$(24) \quad u_0 = \frac{2a}{\lambda} \lg \frac{a}{2\pi b}.$$

P ist gleich

$$(25) \quad P_0 = \frac{1}{1 + u_0^2}$$

und

$$(26) \quad u = u_0 + hB.$$

Falls die Drähte genügend dick sind, so finden wir auf Grund von (19) und (23), daß

$$w' = \frac{1}{b} \sqrt{\frac{\mu_k}{\sigma T}},$$

was bei $\varrho = 0$ und $\mu_k = \mu$ mit der bekannten Formel von Stefan-Rayleigh zusammenfällt. Bei dicken Drähten haben wir

$$(27) \quad v = hA = \frac{a}{2c} \sqrt{\frac{w \mu_k}{\pi T}} = \frac{5,15}{10^3} a \sqrt{\frac{\omega \mu_k}{\lambda}}.$$

Diese Größe, ebenso wie die ihr sehr nahestehende hB , ist sehr klein, von der Größenordnung 0,01; u_0 ist noch kleiner, von der Größenordnung 0,0001. Lassen wir u in (6) außer acht, so erhalten wir für den Reflexionskoeffizienten eines dichten Gitters $P = 1/(1 + 2v)$. Ziehen wir in Betracht, daß $v = hA = hw'/w = aw'/2\pi c$ ist, so finden wir

$$P = 1 - \frac{aw'}{\pi c},$$

was mit Formel (3) zusammenfällt. Da $w' = wA$ und $w = 1/\pi b^2 \sigma$ ist, so erhalten wir

$$P = 1 - \frac{a}{\pi b c} \sqrt{\frac{\mu_k}{\sigma T}},$$

was mit dem in anderer Weise gewonnenem Ausdrucke (5) übereinstimmt.

Vergleicht man das Reflexionsvermögen von verschiedenen Gittern miteinander, so ist das Reflexionsvermögen des Gitters mit dem Widerstand Null sehr geeignet als Einheit zu nehmen. Bei $w = 0$ ist

$$v = hA = hB = 0 \quad \text{und} \quad P = P_0.$$

Das relative Reflexionsvermögen eines Gitters $R = P/P_0$ ist

$$(28) \quad R = 1 - \frac{KP_0}{1 + KP_0},$$

wo

$$(29) \quad K = 2h(A + u_0 B) + h^2(A^2 + B^2).$$

§ 3. Experimentaltatsachen

Die Messungen, die ich im Jahre 1914¹⁾ veröffentlicht habe und die von mir im Jahre 1924²⁾ mit der Theorie zusammengestellt sind, ergeben eine befriedigende Übereinstimmung mit der Formel (28) im Falle von unmagnetischen Drähten, die in bezug auf λ genügend lang sind, d. h. die die Resonanz unmöglich machen.

In Fig. 1, die sich auf Drähte von $24,5 \mu$ bezieht, ist mit den Kurven für $\lambda = 3 \text{ cm}$ und für $\lambda = 10,4 \text{ cm}$ die theoretische Abhängigkeit der Größe R von der Wurzel aus dem spezifischen Widerstande $\Omega = 1000 \cdot 2b \cdot \sqrt{\omega}$ dargestellt. Die eingetragenen Punkte bedeuten die aus dem Versuch gewonnenen Werte. Die Kurve für $\lambda = 30 \text{ cm}$ ist nach den Versuchspunkten gezogen. Die letzteren wurden bei einer Wellenlänge von 30 cm aus den Beobachtungen der Wirkung eines einzelnen Drahtes auf die Hertz'schen Wellen zwischen gekreuzten Hertz'schen Spiegeln gewonnen. Meine Versuche¹⁾ mit kürzeren Wellen haben gezeigt,

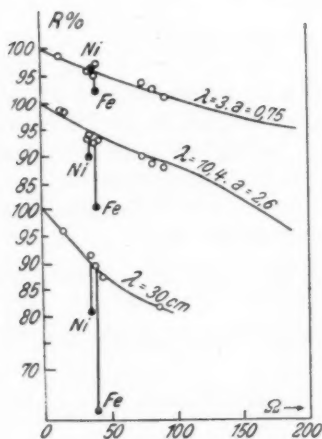


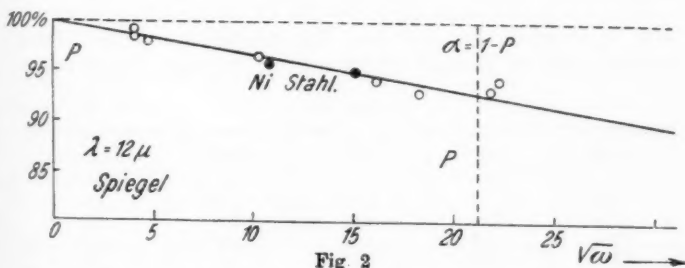
Fig. 1

daß der einzelne Draht die Kurven $R = f(\Omega)$ ergibt, die denjenigen, welche bei der Reflexion an undichten Hertz'schen Gittern gewonnen wurden, analog sind.

1) Ann. d. Phys. 45. S. 133. 1914.

2) Ann. d. Phys. 75. S. 426. 1924.

Wir sehen, daß die Theorie und der Versuch in dem Falle von nichtmagnetischen Drähten fast übereinstimmende Resultate ergeben. Auf eben demselben Diagramm für Drähte von einem Durchmesser von $24,5 \mu$ sind die Größen R für Eisen- und Nickeldrähte durch schwarzgedruckte Punkte dargestellt. Mit abnehmender Wellenlänge vermindert sich allmählich der Ausfall dieser Punkte aus den Kurven, was auf ein Abnehmen der magnetischen Eigenschaften ferromagnetischer Metalle bei Erhöhung der Frequenz des magnetischen Feldes schließen läßt. Augenscheinlich haben wir es hier mit einem Übergang zu jenem Verhalten ferromagnetischer Metalle bei elektromagnetischen Schwingungen zu tun, welches im Infrarot



und in Lichtstrahlen vorkommt, d. h. zu Abwesenheit magnetischer Eigenschaften. Dieses Verhältnis ist in Fig. 2 gegeben, wo das Reflexionsvermögen von Metallsiegeln für Wellen von 12μ , welches von Hagen und Rubens¹⁾ gemessen wurde, dargestellt ist.

Aus den letzten Beobachtungen geht hervor, daß sich die Metalle in diesem Bereich des Spektrums entsprechend der aus (1) und (2) hervorgehenden Formel

$$(1') \quad P = 1 - 2 \sqrt{\frac{\mu_k}{\sigma T}}$$

verhalten, wobei für alle Metalle μ_k sich gleich 1 erweist. In der Tat liegen in Fig. 2 die Punkte für Stahl und Nickel auf einer gemeinsamen Kurve, die die Abhängigkeit von P von der Wurzel aus dem spezifischen Widerstand der Metalle darstellt.

1) E. Hagen und H. Rubens, Ann. d. Phys. 11. S. 873. 1903.

§ 4. Berechnung der magnetischen Koeffizienten der Gitterdrähte

Wenn die Punkte der magnetischen Spiegel hier ausfielen, d. h. wenn hier die Absorption α_M größer als bei nichtmagnetischen Metallsiegeln wäre, so würde das Verhältnis von α_M zu α eines nach seinem spezifischen Widerstande Ω^2 identischen nichtmagnetischen Metalles gleich $\sqrt{\mu_k}$ sein. Hieraus folgt, daß

$$\mu_k = \left(\frac{\alpha_M}{\alpha} \right)^2.$$

Für dichtbespannte Gitter müßte dieses Verhältnis

$$q = \frac{\alpha_M}{\alpha}$$

laut (5) ebenfalls $\sqrt{\mu_k}$ ergeben. Für die von mir untersuchten Gitter ergab der Versuch bei $2b = 24,5 \mu$ folgende Werte von q :

Tabelle 1

λ cm	Fe	Ni	Stahl	Kruppin
3,0	1,62	1	1,3	1,1
5,6	2,06	1,18	1,3	1,2
10,4	2,88	1,45	2,3	1,4
30	3,57	1,87	—	1,45

Die Quadrate dieser Verhältnisse sind viel kleiner als die Permeabilität μ_k , die ich aus den Beobachtungen der Wellenabsorption an parallelen Drähten¹⁾ erhalten und in einer der letzten Arbeiten²⁾ in systematischer Form dargestellt habe (vgl. hier Tabb. 4 und 5). Dies geschieht darum, weil die Absorption bei der Reflexion an Drahtgittern bei großen a , welche bei meinen Versuchen vorkamen, wo $a = \frac{\lambda}{4}$ war, nicht nur durch den Widerstand der Drähte, sondern größtenteils, wie dies aus (6), (7), (18) und (19) hervorgeht, durch ihre Selbstinduktion L_i bedingt ist, welche von μ_n , vgl. (23), abhängt; μ_n jedoch ist immer kleiner als μ_k , vgl. (23').

In folgendem werde ich von den aus R der Drahtgitter berechneten μ_n -Werten, die aus diesen Versuchen hervorgingen,

1) Ann. d. Phys. 58. S. 105. 1919.

2) Ztschr. f. Phys. 28. S. 11. 1924.

Gebrauch machen. Bei den Berechnungen ist es viel bequemer, nicht mit R , sondern mit der Funktion

$$(30) \quad KP_0 = \frac{1-R}{R}$$

zu tun zu haben [vgl. (28)]. In den folgenden Tabellen sind die Werte der Absorption des Eisens und Nickels α_M , ihre Werte $(KP_0)_M$ und die entsprechenden Werte für nichtmagnetische Drähte von gleichem Widerstand (235 und 210 Ohm auf 1 m) eingetragen, die aus den Kurven der Arbeit von 1914¹⁾ entnommen wurden. Der Durchmesser der Drähte betrug in allen Fällen 24,5 Mikronen.

Tabelle 2
Eisen 0,0245 mm

λ cm	3	5,6	11	30
$\mu = 1$ { α	0,045	0,052	0,066	0,110
$\varrho = 0$ { KP_0	0,047	0,055	0,071	0,124
Fe { α_M	0,073	0,107	0,19	0,382
	$(KP_0)_M$	0,124	0,235	0,618

Tabelle 3
Nickel 0,0245 mm

λ cm	3	5,6	11	30
$\mu = 1$ { α	0,042	0,049	0,063	0,105
$\varrho = 0$ { KP_0	0,044	0,051	0,067	0,117
Ni { α_M	0,042	0,058	0,091	0,196
	$(KP_0)_M$	0,044	0,100	0,244

Zur Berechnung bilden wir das Verhältnis p des Wertes $(KP_0)_M$ eines magnetischen Metalles zu KP_0 eines nichtmagnetischen. Nach (29) ist

$$(31) \quad p = \frac{A_M + u_0 B_M + \frac{h}{2} (A_M^2 + B_M^2)}{A + u_0 B + \frac{h}{2} (A^2 + B^2)}.$$

Hier kann man A und B bei $\mu = 1$ und $\varrho = 0$ leicht nach den bekannten Kurven von Zenneck berechnen; A_M wird nach den Werten μ_k aus meinen Messungen der Drahtwellen-

1) Ann. d. Phys. 45. S. 133. 1914.

absorption berechnet, vgl. Tab. 4 und 5; bei der Frequenz, die wir hier haben, kann man sich der Formeln bedienen:

$$(32) \quad A_M = 97,2 \sqrt{\frac{\mu_n}{\omega \lambda}} + \frac{1}{4},$$

$$(33) \quad B_M = 97,2 \sqrt{\frac{\mu_n}{\omega \lambda}}.$$

Die unbekannte Größe B_M wird aus der Gleichung (31) folgendermaßen bestimmt:

$$(34) \quad B_M = \frac{u_0}{h} - \sqrt{\left(\frac{u_0}{h}\right)^2 - \mathfrak{E}},$$

wo

$$\mathfrak{E} = 2 \frac{Qp - A_M}{h} - A_M^2$$

und

$$Q = A + u_0 B + \frac{h}{2} (A^2 + B^2).$$

Die \mathfrak{E} -Werte sind von der Größenordnung 2000–200, und u_0/\mathfrak{E} — von 250–350; infolge der Kleinheit der unter der Wurzel zu subtrahierenden Größe in (34) kann man B_M mit genügender Genauigkeit so bestimmen:

$$B_M = h \frac{h}{2u_0}$$

oder

$$(35) \quad B_M = \frac{Qp - A_M - \frac{h}{2} A_M^2}{u_0}.$$

§ 5. Ergebnisse

Auf Tab. 4 und 5 in der Spalte „beobachtet“ sind die Werte p und μ_k angeführt: die Werte $p = \frac{(K P_0)_M}{K P_0}$ sind aus den oben angegebenen Tabellen gewonnen und hier für etwas andere λ umgerechnet; die μ_k -Werte sind für einen Drahtdurchmesser von 24,5 Mikronen aus Tab. 1 der Arbeit für Drahtwellenabsorption¹⁾ interpoliert worden. In derselben Spalte sind die aus den Gleichungen (33) und (35) bestimmten Werte μ_n angegeben. Dort sind noch die aus μ_k und μ_n berechneten Werte von $\mu = \sqrt{\mu_k \mu_n}$ und $q = \frac{\mu_k - \mu_n}{4T}$ angeführt. Diese experimentellen Werte von f , μ_n , μ und q sind auf Fig. 3 durch Kreise bezeichnet. Die schwarzen Kreise beziehen

1) Ztschr. f. Phys. 28. S. 11. 1924.

sich auf Beobachtungen der Drahtwellenabsorption, die weißen — auf Messungen der Gitterreflexion, und die schwarz-weißen stellen die aus μ_h und μ_n berechneten Werte von μ und ρ dar.

In der Spalte „berechnet“ sind die entsprechenden Größen gegenübergestellt, welche von mir aus der Theorie der magne-

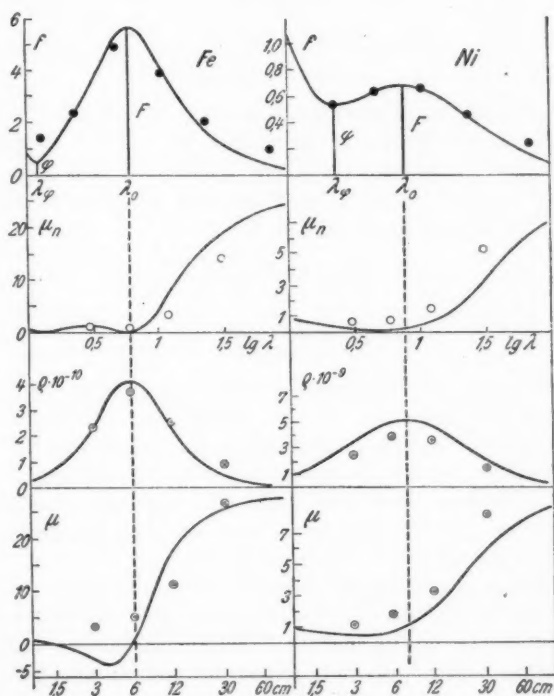


Fig. 3

tischen Dispersion berechnet wurden. Zu diesem Zweck wird für den gegebenen Draht die experimentelle Kurve des Spektrums

$$f = s'^2 = \frac{\mu_h}{\lambda}$$

gezogen, und daraus werden auf die von mir früher¹⁾ beschriebene Weise die Spektralparameter gefunden, d. h. die

1) Ztschr. f. Phys. 27. S. 37. 1924.

Eigenwellenlänge der elementaren Magneten λ_0 , die Permeabilität bei den unendlich langen Wellen μ_∞ und der Reibungsgrad der elementaren Magneten Θ ; λ_0 ist die Abszisse von F , Fig. 3, d. h. des Maximums von f ; ferner ist

$$\mu_\infty = \frac{\lambda_0^2}{\lambda_\varphi^2}$$

und

$$\Theta = 2 \frac{\mu_\infty - 1}{F\lambda_0 - \frac{1}{F\lambda_0}},$$

wo λ_φ die Abszisse des Minimums von f bedeutet, was aus Fig. 3 (oberes Diagramm) ersichtlich ist. Diese Größen erwiesen sich für Eisendrähte von 0,0245 mm als: $\lambda_0 = 6$ cm, $\mu_\infty = 28$ und $\Theta = 1,6$. Diese Parameter gestatten mittels der Formeln der viskoseelastischen Theorie¹⁾

$$(36) \quad \mu = 1 + (\mu_\infty - 1) \frac{1 - \nu^2}{\Theta^2 \nu^2 + (1 - \nu^2)^2}$$

und

$$(37) \quad \varrho = \frac{\mu_\infty - 1}{2 T_0} \frac{\Theta \nu^2}{\Theta^2 \nu^2 + (1 - \nu^2)^2}$$

zu berechnen, die ihrerseits die Werte μ_k , μ_n und f zu bestimmen erlauben (23'). Die so berechneten Funktionen sind durch Kurven in Fig. 3 dargestellt. Wir sehen, daß die Versuchspunkte von f , μ_n , μ und ϱ mit den theoretischen Kurven übereinstimmen. Das heißt, daß die viskoseelastische Theorie der magnetischen Spektra in diesem Spektralbereich den experimentellen Tatsachen zu genügen scheint.

Wegen ungenügenden Versuchsmaterials mußte man μ_k und f für Nickel aus den Werten entnehmen, die sich auf die Absorption in einem Draht von 53 μ Durchmesser beziehen, der schon früher²⁾ von mir untersucht wurde; ich nahm für ihn $\lambda_0 = 7,4$ cm, $\mu_\infty = 9$ und $\Theta = 3,2$ an. Dieser Draht stammte aus derselben Firma (Hartmann & Braun), wie auch derjenige von 24,5 μ , von welchem das Gitter auf die Reflexion hin untersucht worden war. Die magnetischen Eigenschaften dieser Drähte waren ungefähr dieselben. So beträgt μ_k bei $\lambda = 10,63$ cm 6,7 für den ersten, und 5,9 für den zweiten Draht.

1) Phys. Ztschr. 14. S. 928. 1913. Hier ist $\nu = \lambda_0/\lambda$ und $T_0 = \lambda_0/c$.

2) Ztschr. f. Phys. 28. S. 11. 1924.

Tabelle 4

Eisen. $\lambda_0 = 6$ cm; $\mu_\infty = 28$; $\Theta = 1,6$

λ cm	$\lg \lambda$	beobachtet						berechnet				
		μ_k	f	p	μ_n	$q \cdot 10^{-10}$	μ	μ	$q \cdot 10^{-10}$	μ_k	μ_n	f
1,25	0,10	—	—	—	—	—	—	0	0,36	0,60	0	0,48
1,30	0,11	1,9	1,46	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,0	0,30	—	—	—	—	—	—	-1,54	1,15	3,70	0,64	1,85
2,30	0,36	5,5	2,39	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3,0	0,48	—	—	1,68	0,92	2,27	3,13	-3,21	2,25	10,0	1,02	3,37
3,73	0,57	—	—	—	—	—	—	-3,68	3,04	15,9	0,84	4,27
4,5	0,65	—	—	—	—	—	—	-3,08	3,70	22,7	0,48	5,02
4,82	0,68	23,5	4,88	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6,0	0,78	—	—	2,35	0,85	3,65	5,06	1,0	4,2	33,8	0,030	5,60
7,5	0,88	—	—	—	—	—	—	6,49	3,88	39,8	1,00	5,30
10,63	1,03	41,5	3,94	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	1,08	—	—	3,40	3,05	2,50	11,5	17,8	2,23	43	7,4	3,58
20	1,30	—	—	—	—	—	—	24	0,91	39	14,8	1,95
23,8	1,36	47,5	2,00	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	1,48	—	—	5,00	14,1	0,93	26,8	26,1	0,42	35,8	19,0	1,19
60	1,78	—	—	—	—	—	—	27,5	0,11	32,1	23,5	0,53
72,7	1,86	71,2	0,99	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Tabelle 5

Nickel. $\lambda_0 = 7,4$ cm; $\mu_\infty = 9$; $\Theta = 3,2$

λ cm	$\lg \lambda$	beobachtet						berechnet				
		μ_k	f	p	μ_n	$q \cdot 10^{-10}$	μ	μ	$q \cdot 10^{-10}$	μ_k	μ_n	f
1,48	0,17	—	—	—	—	—	—	0,77	1,56	0,94	0,63	0,64
1,85	0,27	—	—	—	—	—	—	0,69	—	1,0	0,48	0,55
2,31	0,36	1,22	0,53	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2,47	0,39	—	—	—	—	—	—	0,59	3,0	1,26	0,28	0,52
3,0	0,48	—	—	1,0	0,74	2,4	1,12	—	—	—	0,18	—
3,7	0,57	—	—	—	—	—	—	0,52	4,18	2,20	0,12	0,59
4,82	0,68	3,0	0,62	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6,0	0,78	—	—	1,25	0,88	3,9	1,88	—	—	—	—	—
7,4	0,87	—	—	—	—	—	—	1,00	5,09	5,2	0,19	0,69
10,63	1,03	6,7	0,64	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	1,08	—	—	1,60	1,46	3,58	3,2	—	—	—	0,60	—
14,8	1,17	—	—	—	—	—	—	2,92	4,18	9,15	0,93	0,62
23,8	1,38	11,0	0,46	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	1,48	—	—	2,1	5,35	1,78	8,2	—	—	—	3,4	—
67	1,57	—	—	—	—	—	—	6,8	1,56	11,6	3,95	0,31
72,7	1,86	18,0	0,25	—	—	—	—	—	—	—	—	—
74	1,87	—	—	—	—	—	—	8,43	0,48	11,1	6,4	0,15

Bei Eisen sowie bei Nickel ergeben die Messungen an Gittern für $3 < \lambda < 6$ cm die Werte $\mu_n < 1$. Es wäre interessant, die Genauigkeitsgrade dieser Resultate zu bestimmen. Sie werden durch die Genauigkeit der Messung von q und p

bedingt. Der relative wahrscheinliche Fehler bei der Bestimmung von q im Falle von Eisen, wenn $\lambda = 3$ cm ist, beträgt 8 Proz., und bei $\lambda = 11$ cm 2,5 Proz. Es ist leicht zu finden, daß

$$p = q \frac{R}{R_M},$$

woher

$$\frac{dp}{p} = \frac{dq}{q} \frac{1}{R_M}.$$

Hieraus ist der Fehler bei Bestimmung von p entsprechend 8 Proz. und 3 Proz. Aus (35) ist leicht abzuleiten, daß

$$\frac{dB_M}{B_M} = \frac{dp}{p} \frac{Qp}{Qp - A_M - \frac{h}{2} A_M^2}.$$

In unserem Fall ist der Faktor bei dp/p gleich 2,56, wenn $\lambda = 3$ cm ist, und 3,65, wenn $\lambda = 12$ cm ist, woher der Fehler bei Bestimmung von B_M entsprechend 20,5 und 11 Proz. beträgt. Infolgedessen liegt nach (33) der wahrscheinliche Wert von μ_n eines Eisendrahtes von $24,5 \mu$ zwischen

$$0,6 \text{ und } 1,3 \text{ bei } \lambda = 3 \text{ cm}$$

und

$$2,4 \text{ und } 3,7 \text{ bei } \lambda = 12 \text{ cm.}$$

Aus der Theorie der magnetischen Dispersion folgt, daß es auf diesem Gebiet einen komplizierten Verlauf der Kurven gibt, vgl. Fig. 3; im Falle von Eisen müssen wir hier zwei tiefe Minima und ein Maximum haben; im Falle von Nickel — ein Minimum. Der Versuch zeigt diese Einzelheiten nicht; sie wären auch bei dem mangelnden Versuchsmaterial, über welches wir verfügen, kaum zu erwarten.

Messungen mit Gittern bei $\lambda = 30$ cm vorzunehmen erwies sich infolge der Riesenhaftigkeit, welche die ganze Anordnung dann annehmen würde, als unmöglich: bei der Höhe der Spiegel von 1 m müßte die Länge der Gitterdrähte mehrere Meter betragen. Deswegen begnüge ich mich für Wellen von 30 cm mit den Beobachtungen, welche sich auf Versuche mit schrägem Draht beziehen, der zwischen zwei gekreuzten Spiegeln gespannt war. Die von mir gewonnene große Anzahl der Kurven hat mir gezeigt (vgl. oben § 3), daß hier der Charakter der Erscheinung ganz derselbe ist, wie bei

der Reflexion an Gittern bei $a = \frac{\lambda}{4}$; um so mehr kann man in diesen beiden Fällen von der Gleichheit der Verhältnisse $p = \frac{K_M}{K}$ sprechen.

Bei der Analyse der Kurven f haben wir sie für elementare Spektralbanden gehalten; ebenso haben wir die bei $\lambda \cong 100$ cm liegende Bande vernachlässigt. Zieht man noch die geringe Genauigkeit der Werte von $1 - R = \alpha$ in Betracht, den Mangel an uns zur Verfügung stehendem Material, und daß letzteres sich auf nicht ganz gleiche Drähte bezieht, die auf die Reflexion der Wellen hin in den Jahren 1907–08, auf die Absorption hin im Jahre 1911 untersucht wurden, so ist die in Fig. 3 bemerkbare Abweichung der aus dem Versuch berechneten Punkte von den Kurven, die nach der Theorie der magnetischen Dispersion konstruiert sind, leicht zu verstehen.

§ 6. Zusammenfassung

Wegen der Unmöglichkeit der Absorptionsmessungen der Hertzschen Wellen bei ihrer Reflexion von Metallspiegeln wendet man sich zur Untersuchung der Reflexion an Hertzschen Gittern. Mittels der Theorie, die hier für den Fall der ferromagnetischen Drahtgitter erweitert ist, d. h. auf die Drähte, die die magnetische Leitfähigkeit ϱ und die Permeabilität μ besitzen, kann man die magnetischen Eigenschaften bei schnellen elektrischen Schwingungen berechnen.

Die Permeabilität μ und die Leitfähigkeit ϱ , die hier aus dem Versuch berechnet sind, fallen mit den Kurven, Fig. 3, zusammen, die aus der Theorie der magnetischen Dispersion [Formel (36) und (37)] konstruiert sind. Die dazu nötigen Parameter μ_∞ , λ_0 und Θ wurden aus den Beobachtungen der Absorption der elektrischen Wellen an magnetischen Drähten entnommen.

Moskau, Magnetometrisches Laboratorium des Elektrot. Prüfungsinstituts, Februar 1926.

(Eingegangen 16. August 1926)

**2. Die Verteilung der Intensität in einer von
positiven Strahlen ausgehenden Spektrallinie¹⁾;
von M. C. Johnson**

Einleitung

Die Arbeiten von Wien und seinen Schülern²⁾ haben gezeigt, daß positive Strahlen nach dem Durchgang durch eine durchlöchernte Kathode einfachere und besser zu übersehende Bedingungen für die Erregung von Spektrallinien geben als die gewöhnliche Entladungsröhre. Mit Rücksicht darauf ist die Spektroskopie der positiven Strahlen erschöpfend behandelt durch Stark, Wien und andere in bezug auf die Aufspaltung der Linien in homogenen elektrischen Feldern und die Verschiebung der Linien durch vergleichsweise homogene Geschwindigkeiten der Ionen in dem Strom der positiven Strahlen. Diese Arbeiten sind indessen meistens mit Prismen-Spektrographen ausgeführt.

Die vorliegende Abhandlung beschreibt einen Versuch, um die eingehendere Methode der Interferenzspektroskopie auf positive Strahlen anzuwenden und unter Hinzuziehung der Keilmethode Intensitätsverteilung in den Spektrallinien zu untersuchen, die von Merton herrührt.

Um große Starkeffekte auszuschließen, die von anderen Forschern beobachtet wurden, wurden die positiven Strahlen in eine Kammer geleitet, die entweder kräftefrei war oder bekannten elektrischen Kräften unterworfen wurde. Um große Doppeleffekte auszuschließen, wurde die Kammer so eng gemacht, daß sie als weiter Spalt wirkte, während die Achse des Kollimators des Spektroskops senkrecht stand zu den Kanalstrahlen.

1) Aus den Proceedings of the Physical Society of London 38. Teil 4. 15. Juni 1926.

2) Zusammengefaßt im Handbuch der Radiologie IV. S. 1. 1923. Vgl. auch Proc. Phys. Soc. 37. S. 324. 1925.

I.

Das in dem Beobachtungsraum von den positiven Strahlen ausgesandte Licht ist sehr schwach im Vergleich mit den gewöhnlichen spektroskopischen Lichtquellen. Sogar Aufnahmen mit Prismenapparaten früherer Beobachter erforderten Belichtungszeiten von mehreren Stunden. Um die Intensitätsverteilung in der Struktur einer weitgehend aufgelösten Spektrallinie zu messen, ist es nötig, verschiedene möglichst günstige Bedingungen zu vereinigen. Einige dieser Bedingungen bringen Fragen mit sich, über die unsere Einsicht widerspruchsvoll oder unsicher ist. Wir wollen hier die folgenden erörtern:

1. Die Auswahl von Röhre und Kathode, um die größte Intensität des Lichts der positiven Strahlen zu erhalten.

2. Die Beeinflussung der Intensität der untersuchten Linien im Vergleich mit der von anderen gleichzeitig auftretenden Spektren.

3. Die Haltbarkeit der Apparatur für Dauerbelastungen.

4. Die Empfindlichkeit der photographischen Platte für ein bestimmtes Spektralgebiet.

5. Gebrauch des Keils und der damit verbundenen Messungen.

1. Jede der nacheinander verwendeten Röhren bestand aus zwei Glasröhren von 30 und 5 cm Länge, die an die Endflächen einer Scheibe, welche die Kathode enthielt, angekittet waren. Diese konnte durch Wasser gekühlt werden. (Fig. 1).

Die Form der Röhre war der Shearerschen X-Strahlenröhre nachgebildet und stellt eine Ausnahme von der Wienschen Bemerkung¹⁾ dar, daß in England die Kugelröhre für positive Strahlen die Regel ist.

Sie hat zunächst den Vorteil, daß mehrere Kathoden nacheinander in die Scheibe eingesetzt werden können und dann den zweiten, daß eine starre Hilfselektrode durch die den Beobachtungsraum abschließende Messingscheibe hin und her geschoben werden konnte. Das Anodenende der Röhre war eng ausgezogen, um Gleichrichterwirkung zu erzielen.²⁾ Es

1) W. Wien, Proc. Phys. Soc. 37. S. 332. 1925.

2) F. W. Aston, Isotopes S. 48.

wurde bald festgestellt, daß der Durchmesser der durchbohrten Kathode nicht viel größer als 1,5 cm sein durfte, da bei den Gasdrücken, welche die positiven Strahlen entwickeln, diese in der Mitte der Röhre zusammengedrängt werden.

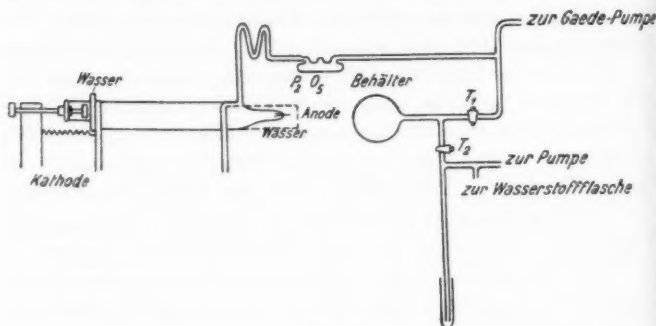


Fig. 1

Es zeigte sich, daß die Dicke der Kathode und die Art der Durchbohrungen sehr wichtig waren. Unter verschiedenen Bedingungen erstreckt sich das Leuchten eines Wasserstoffkanalstrahls auf die Länge von mehreren Zentimetern, bis

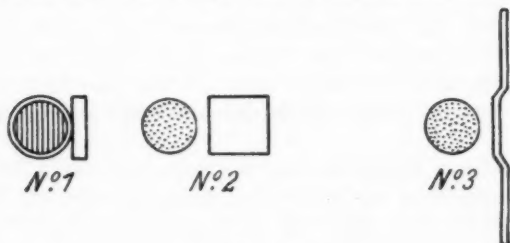


Fig. 1a

Druck unter 0,03 mm Hg sinkt. Auf diese Erfahrung hin wurde eine Kathode (Fig. 1a, Nr. 2) ungefähr 2 cm dick gemacht, damit das Licht frei von der Scheibe beobachtet werden konnte. Diese Kathode gab indessen sehr schwaches Licht in dem Beobachtungsraum. Eine viel dünnere Kathode wurde aus Aluminiumstücken hergestellt, zwischen denen Aluminiumstreifen von 0,1 mm Dicke ausgespannt waren (Fig. 1a, Nr. 1).

Dies gab größere Intensität der Helligkeit der positiven Strahlen trotz der engen Öffnungen. Da die Steigerung der Intensität mehr durch Verringerung der Dicke der Kathode als durch Vergrößerung der Öffnungen, die nicht in Betracht kam, zu erzielen war, wurde eine endgültige Form der Kathode in folgender Weise hergestellt. Aus einem Aluminiumblech, $\frac{3}{32}$ Zoll dick, wurde in eine Scheibe von 10 cm Durchmesser geschnitten und in einer Drehbank gedreht, während mit einem stumpfen Werkzeug die mittleren 10 cm ausgedrückt und möglichst viele Löcher von 1 mm Durchmesser in den mittleren Teil eingebohrt wurden.

Auf die Scheibe wurden dann die beiden Glasröhren beiderseits aufgekittet. Der mittlere Teil ragte genügend vor, um die Entladung nur von ihm ausgehen zu lassen und andererseits ein schmales Lichtbündel aus dem Beobachtungsraum austreten zu lassen (Fig. 1a, Nr. 3). Der Parallelismus der Hinterseite der Kathode und der Hilfselektrode wurde durch genaues Anschleifen der Ränder der Glasröhre erreicht.

Mit dieser endgültigen Röhrenform wurde mit 3 M.A. Entladungsstrom hinter der Kathode eine helleuchtende und vollkommen gleichmäßige Schicht von 1,5 cm Durchmesser und 0,14 mm Länge erreicht von gleicher Helligkeit wie an irgendeiner andern Stelle der Entladungsröhre. Bei Wasserstoff stieg die Helligkeit mit abnehmendem Gasdruck, hatte einen größten Wert bei der Länge des Dunkelraums von 5 cm und wurde bei schwächeren Drucken geringer.

2. Wasserstoff sendet das Viellinienspektrum und das kontinuierliche Spektrum aus gleichzeitig mit den Balmerlinien, die beobachtet werden sollen. Es ist daher notwendig, sobald es auf große Lichtstärke ankommt, das Verhältnis dieser Spektren zu beeinflussen.

Da das Viellinienspektrum von Molekülen ausgesandt wird und die Balmerlinien von Atomen, so muß nach Mitteln gesucht werden, die Wiedervereinigung der Atome zu verhindern. Außerdem müssen wir solche Zusammenstöße der Moleküle begünstigen, die nicht nur dissoziieren, sondern auch ionisieren. Nach Wood¹⁾ und Merton²⁾ bringt Wasserdampf die Balmer-

1) R. W. Wood, Phil. Mag. 42. S. 729. 1921 und 44. S. 538. 1922.

2) Merton, Proc. Roy. Soc. A. 97. S. 307. 1920.

linien kräftig hervor, wahrscheinlich durch die zuerst erwähnte Wirkung, durch Unterdrückung der katalytischen Wirkung der Glasoberfläche. Wood vermehrt die Lichterregung durch hohe Stromstärken von Kondensatorentladungen, welche nach ihm die Balmerlinien begünstigen sollen. Dies wurde bei den vorliegenden Experimenten versucht, aber Kondensatoren im Stromkreise verminderten die Intensität der positiven Strahlen und verringerten etwas das Verhältnis der Balmerlinien zum Viel linienspektrum. Dies ist einer der vielen Fälle, in denen die Lichterzeugung bei positiven Strahlen nicht demselben Gesetz folgt wie die gewöhnliche Entladung. Die niedrigen Gasdrücke, die bei positiven Strahlen notwendig sind, verhinderten den Gebrauch von Wasserdampf zur Verstärkung des Balmerpektrums. G. P. Thomson¹⁾ hat festgestellt, daß im Spektrum der positiven Strahlen von Wasserstoff die Atomlinien im Vergleich zu den Molekularlinien bei höheren Drucken stärker ist, aber seine Drücke sind sämtlich viel kleiner als die in gewöhnlichen Röhren erzeugten Spektren von Wood und Merton, in denen Wasserdampf mit Erfolg angewandt wurde. Nachdem die Unsicherheit der Analogie zwischen gewöhnlichen Spektren und denen der positiven Strahlen erkannt war, wurde der Anweisung von Stark²⁾, der große Gasreinheit für kräftige Balmerlinien fordert, mehr gefolgt als der Bemerkung von Wood und Merton über Zusätze zu den Gasen.

Bei den zu beschreibenden Versuchen wurde der Wasserstoff einem käuflichen Zylinder entnommen und die Beimischung von Luft in folgender Weise ausgeschlossen (Fig. 1):

Der Hahn T_2 ist geschlossen und T_1 offen und das ganze System zu Kathodenstrahlvakuum ausgepumpt. Hahn 1 wird dann geschlossen. Dann werden die unteren Röhren ausgepumpt, bis das Quecksilber in der langen senkrechten Röhre den höchsten Stand erreicht. Dann wird Gas eingelassen, bis es das Quecksilber hinuntertreibt und in Gasblasen durch das Gefäß aufsteigt. Dann wird wieder ausgepumpt und Gas eingelassen. Dies wird mehreremal wiederholt, bis die Verunreinigungen in dem Wasserstoff unter dem Hahn T_2 sehr

1) G. P. Thomson, Phil. Mag. 40. S. 240. 1920.

2) J. Stark, Ann. d. Phys. 21. S. 401. 1906.

klein sein müssen. Dann wird Hahn T_3 geöffnet und der kugelförmige Behälter auf Atmosphärendruck gefüllt. Hahn T_2 wird geschlossen und der Behälter genügt dann, um den Apparat wiederholt mit Wasserstoff auszuspülen und die Füllungen für mehrere Wochen zu bestreiten. Die Beobachtungen werden dann immer mit demselben Grad der Unreinheit des Gases gemacht.

Jedesmal, wenn der Apparat geöffnet und Luft eingelassen war während Auswechselns der Kathode usw., waren mehrere Tage wiederholten Auspumpens und Ausspülens erforderlich infolge der großen metallischen Oberflächen der Entladungsröhre, welche längere Behandlung erforderten, bis sie okkludierte Gase bei starken Entladungen abzugeben aufhörten. Die Starksche Forderung reinen Gases wurde bestätigt im Gegensatz zu den Erfahrungen mit gewöhnlichen Entladungsröhren, da das Balmerspektrum sich als sehr empfindlich gegenüber dem Zustand der Metallelektroden erwies. Wenn neuer Wasserstoff aus dem Behälter eingelassen wurde, so wuchs die Intensität der Balmerlinien nicht sogleich, sondern erst nach einer oder zwei Stunden Entladung.

Die relative Intensität der Balmerlinien zum Viellinienspektrum wurde durch die ganze Röhre in ihrem besten Zustande untersucht, nämlich, wenn der Apparat mehrere Wochen geschlossen war. Das Verhältnis dieser Intensitäten war am kleinsten in der Nähe der Anode, wuchs gleichmäßig längs der Röhre an bis zur Kathode und nahm noch einmal plötzlich zu auf der anderen Kathodenseite. Diese Beobachtung ist nicht in Übereinstimmung mit der gewöhnlichen Angabe, daß das Spektrum der positiven Strahlen dasselbe ist wie das vor der Kathode.

Die größte Intensität der Balmerlinien wurde erst erreicht, nachdem der Apparat lang genug abgeschlossen war, daß eine dünne Schicht zerstäubten Metalls sich an der inneren Seite abgesetzt hatte. Diese wirkte wahrscheinlich wie der Wasserdampf in Woods Röhren, d. h. sie verhinderte die katalytische Wirkung des Glases, atomaren Wasserstoff in molekularen zu verwandeln nach seiner Dissoziation im Entladungsraum.

3. Selbst bei den günstigsten Bedingungen für die Er-

zeugung der Balmerlinien mit den obigen Methoden ist doch das Licht in dem Beobachtungsraum viel schwächer, als es gewöhnlich für Interferenzspektroskopie angewandt wird. Die genaue Einstellung konnte nur indirekt gemacht werden, indem der Beobachtungsraum durch eine starke Lichtquelle von Wasserstofflicht erleuchtet wurde. Daher war es nur versuchsweise möglich, zu erreichen, daß das Bild des Beobachtungsraums auf dem Spalt des Spektroskops während einer Belichtung von mehreren Stunden blieb. Die thermische und mechanische Stabilität der Spektroskope, des Keils und der Kamera waren gesichert durch Aufstellung auf Steinpfeilern in einem Keller mit dicken Mauern ohne Fenster. Die Temperatur dieses Raums blieb während des Tages innerhalb $0,2^\circ$ konstant. Die Konstanz während der Nacht war nicht in gleicher Weise gewährleistet und unvermeidliche Störungen traten ein bei Versuchen, die Belichtungen auf mehr als einen Tag auszudehnen.

Die Stabilität der Röhre selbst wurde durch Befestigung der Kathodenscheibe erreicht, die Verschiebung in anderer Richtung, die unschädlich waren, gestattete. Die Hartgummiträger der Kathodenscheibe waren starr mit der Röhre verbunden (Fig. 1) und waren selbst durch eine starke Spiralfeder an einer sehr kräftigen eisernen Säule befestigt, die wieder mit einer Schieferplatte verbunden war. Eine feine Schraube drückte einen Isolator gegen das Anodenende der Röhre. Die Einstellung auf den Spektrometerspalt konnte durch Bewegung dieser Schraube bewirkt werden, wodurch das Kathodenende für einige Stunden festgehalten wurde. Die Erwärmung der Röhre, die selbst Wasserkühlung von Anode und Kathode nicht ganz verhinderte, konnte dann als Ursache einer Röhrenverschiebung vernachlässigt werden.

4. Die Meinungen der Sachverständigen weichen in bezug auf Farbenempfindlichkeit der photographischen Platten voneinander ab. Die Untersuchungen des Amerikanischen Bureau of Standards geben an, daß die meisten panchromatischen Platten für gleiche Bedingungen eine ebenso große Schwärzung für das H_β -Gebiet bewirken wie für das H_α -Gebiet. Die persönlichen Ansichten verschiedener Forscher schätzen jedoch die Empfindlichkeit des H_β -Gebiets niedrig ein. In unserem

Falle war die Verteilung der Intensitäten in der Balmerreihe für die positiven Strahlen so, daß für visuelle Beobachtung H_β hell genug war bei prismatischem Spektroskop und Stufengitter hintereinander, aber nicht für den Keil. H_α war völlig unsichtbar. Aber Aufnahmen mit Ilfords special rapid panchromatic plates zeigten H_α viel stärker als H_β . Daher mußten die meisten Messungen auf H_α beschränkt werden. Für diese Linie wurden die Belichtungszeiten verkürzt durch ein 4 Minuten dauerndes Bad von 1 ccm Ammoniak in 100 ccm Wasser, dem Abwaschen mit Alkohol, Trocknen und sofortige Belichtung folgte. Diese Behandlung, die sich auf die Arbeiten des Bureau of Standards stützte, erhöhte die Empfindlichkeit, wie sich zeigte, um mehrere Hundert Prozent für H_α , aber kaum für H_β . Gelegentlich mißlang die Behandlung, obwohl unter unveränderten Bedingungen durchgeführt, und verringerte die Empfindlichkeit. Eine andere Eigentümlichkeit war, daß die Schwärzung mit der Belichtungszeit bis zu etwa 4 Stunden zunahm, dann aber nicht mehr wuchs. Die bekannte nichtlineare Beziehung zwischen Schwärzung und Belichtungszeit scheint nicht dieses Verhalten erklären zu können, wenn man die geringe Stärke von Licht und Bild beachtet.

5. Das Licht aus dem Beobachtungsraum ging zunächst durch ein Hilgersches Spektroskop mit konstanter Ablenkung und wurde dann auf den Spalt eines Stufengitters mit 20 Platten vereinigt. Eine besondere Kamera wurde improvisiert für kleine Platten für eine einzige Spektrallinie. Vor dem Spalt des Prismenspektroskops befand sich der Keil von der von Merton¹⁾ gebrauchten Art. Er besteht aus einem keilförmigen Stück von grau gefärbtem Glas, 7 mm hoch, das an einen Keil von klarem Glas einkittet wird. Das ganze bildet eine planparallele Platte, deren Absorptionsvermögen von 0,2 an der Grundfläche bis 4,2 cm oberen Ende zunimmt. Eine Spektrallinie, die durch diesen Keil gesehen wird, erscheint bei großem Auflösungsvermögen unten breit, wo nicht nur die helle Mitte, sondern auch die feinen Seiten der Linie hindurchgelassen werden, und wird nach oben schmaler, bis die zunehmende Absorption

1) Merton, Proc. Roy. Soc. A. 92. S. 322. 1916.

erst die Seiten, dann die Mitte der Linie verschluckt. Aus Messungen der Breite in verschiedener Höhe der Linien kann die Verteilung der Intensität innerhalb der Linie verglichen werden. Für diese Messungen wurden verschiedene Instrumente benutzt, bei denen verschiedene Vergrößerungen für verschiedene Einzelheiten angewandt wurden. Ein Hilgersches Mikrophotometer wurde mit einem Watsonschen Mikrometer und Mikroskop verglichen, das mit einem genauen Kreuzschlitten ausgestattet war.

Mit Rücksicht auf die Krümmung aller Linien im Prismenspektroskop konnte die Helligkeit in dem Bilde des Stufengitters nur durch sorgfältige Justierung der relativen Öffnungen beider Spalte erhalten werden. Dies war nur auf Kosten der Helligkeit am unteren Ende des Keils möglich. Entsprechend wurden alle Linien von dem breitesten Teil der Linie an aufwärts gemessen und der Abfall der Intensität am unteren Ende vernachlässigt.

II.

Aufnahmen von H_{α} von positiven Strahlen durch Prisma und Stufengitter zeigten immer eine verbreiterte Linie. Dies wurde zuerst mechanischer oder thermischer Bewegung während der langen Belichtungen mit der zuerst beschriebenen Kathode zugeschrieben, die manchmal bis zu 9 Stunden dauerten. Die Vorsichtsmaßregeln, oben in I (3) beschrieben, wurden angewendet, um diese Möglichkeit auszuschließen. Die Verbreiterung blieb, und erst durch Anwendung des Keils konnte der Grund endgültig aufgefunden werden. Um festzustellen, ob die Verbreiterung ein Apparaturfehler war, der durch die erwähnten Anordnungen nicht beseitigt wurde, mußten Aufnahmen mit langen Belichtungszeiten, aber geringerem Auflösungsvermögen gemacht werden. Die Schärfe und Feinheit der Ergebnisse zeigten, daß, wenn die Strahlung nahe monochromatisch war, sich dies auch auf der Platte zeigte. Dieser Versuch schloß auch die Möglichkeit aus, daß die Verbreiterung irgend einem Übergreifen des Bildes aus unbekannten Gründen zuzuschreiben war, welches bei schwachen, lange belichteten Linien eintreten könnte.

Es wurde also angenommen, daß die Verbreiterung für

das Licht der positiven Strahlen bei hohem Auflösungsvermögen charakteristisch war und sie wurde mit der Verbreiterung der Linie einer gewöhnlichen Röhre verglichen. Zu diesem Zweck wurde dieses Licht auf den Beobachtungsraum geworfen und unter denselben Bedingungen, wie das der positiven Strahlen untersucht. Fig. 2 zeigt die genaue Verteilung der Intensität in jeder Linie gemessen nach dem I (5) be-

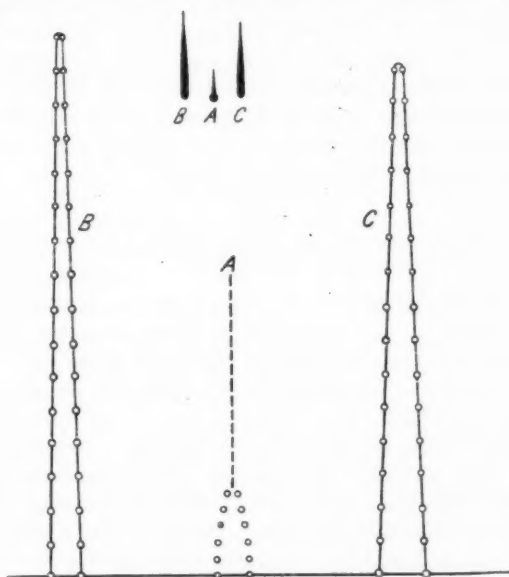


Fig. 2

schriebenen Verfahren. Oben sieht man eine Zeichnung des Aussehens der drei Linienarten. Die Spektren der gewöhnlichen Röhre haben immer Breiten, die regelmäßig von unten nach dem oberen Teil des Keils abnehmen, indem die Kondensatorentladung (C) und die Entladung ohne Kondensator (B) besonderen Gesetzen für die Verbreiterung der Linie gebrochen, obwohl hier der Unterschied zwischen beiden nicht groß ist, da auch bei der Kondensatorentladung die Verbreiterung so klein ist, daß sie nicht über die Trennung der Ordnungen des Stufengitters hinausgeht.

Auf der anderen Seite besteht die Linie der positiven Strahlen aus einem kurzen dunkeln Stück (*A*) von einer Breite, die fast ebenso groß ist wie bei der Kondensatorentladung, aber von einer Intensität, die nur einen kleinen Bruchteil bildet, so daß die Verbreiterung eine ungleich größere ist. Im Gegensatz zu diesem kurzen und dicken Bild steht eine schwache mittlere Linie, die sich ungefähr dreimal so weit wie die erstere erstreckt. Sie ist sehr deutlich auf allen Negativen, aber selbst auf den besten Abzügen kaum zu sehen in Anbetracht ihrer Schwäche und Feinheit. Ihre verschiedene Herkunft und Zusammensetzung gegenüber der kurzen breiten Linie erscheint sehr deutlich im Mikroskop, wo sie bei starker Vergrößerung verschwindet, indem dann das ganze Bild nur aus dem breiten Stück besteht.

III.

Die Messungen (Fig. 2) wurden geeicht durch die Messung der Trennung verschiedener Ordnungen im Spektrum des Stufengitters, dessen Konstanten in einer früheren Abhandlung berechnet waren.¹⁾ Die Linie der positiven Strahlen hat eine Breite von 0,5 Å.-E. am unteren Ende des Keils.

Die möglichen Ursachen für die Verbreiterung einer Linie sind die folgenden:

a) Der unregelmäßige Starkeffekt der intramolekularen Felder. Dies bewirkt eine symmetrische Verbreiterung einer Linie, wie beim Wasserstoff, dessen Starkkomponenten symmetrisch sind. Sie tritt bei hohen Drucken oder Kondensatorentladungen auf und ist in ihren Anfängen (in Fig. 2*C*) zu sehen. Die kontinuierliche Kurve der Intensität rührt von den ungeordneten Richtungen und Größen der intramolekularen Felder her. Es ist klar, daß dies nicht für die Linie der positiven Strahlen gelten kann, deren Verbreiterung im Vergleich zur zentralen Intensität soviel größer ist, daß sie, um so erklärt zu werden, eine Dichte der geladenen Atome voraussetzen müßte, wie sie bei diesen Versuchen nicht vorkommen kann. Eine solche Erklärung könnte auch von dem Unterschied des kurzen breiten Stückes von der feinen zentralen Linie im Keilbilde keine Rechenschaft geben.

1) M. C. Johnson, Proc. Phys. Soc. 37. S. 249. 1925.

b) Der ungeordnete Dopplereffekt, der von der Geschwindigkeit der Wärmebewegung herrührt, bringt eine Verbreiterung hervor, die proportional der Quadratwurzel aus der Geschwindigkeit ist. Daß dies nicht die Ursache der Verbreiterung der Linie der positiven Strahlen sein kann, geht aus der Tatsache hervor, daß der Beobachtungsraum der positiven Strahlen immer viel kälter blieb als die Röhre, die für die gewöhnliche Entladung ohne Kondensator gebraucht wurde, wo der ungeordnete Dopplereffekt die gewöhnliche Ursache der Verbreiterung ist.

c) In dem Beobachtungsraum würde ein elektrisches Feld bestimmter Richtung eine Verbreiterung hervorrufen, wenn die Stärke nicht ausreicht, um eine sichtbare Aufspaltung hervorzurufen. Um die Möglichkeit einer solchen Potentialdifferenz zwischen Kathode und Hilfselektrode auszuschließen, die durch Aufladung der letzteren hervorgerufen werden könnte, wurden die beiden in metallische Verbindung während aller Aufnahmen gebracht.

d) Es bleibt die Möglichkeit, daß die Verbreiterung einem gerichteten Dopplereffekt zuzuschreiben ist, d. h. der Geschwindigkeit der Ionen, die sich auf die Kathode zu bewegen und ihren Weg hinter der Kathode fortsetzen. Geschwindigkeiten bis zu 10^8 cm/sec sind beobachtet, wenn der Spalt des Spektroskops in der Richtung der Bewegung stand. Um diese Wirkung zu vermeiden bei der Beobachtung der schmalen Linien, wurde senkrecht zur Bewegungsrichtung der Ionen beobachtet. Indessen¹⁾ ist es möglich, daß die kleine, nicht zu vermeidende Komponente, die von der Divergenz der aus dem Beobachtungsraum kommenden Lichtstrahlen herrührt, genügt, um die Verbreiterung zu klären.

Die Geschwindigkeit v eines lichtscheidenden Teilchens ist mit der Änderung der Wellenlänge $d\lambda$ und der Geschwindigkeit des Lichts durch die Gleichung verbunden

$$d\lambda = \frac{v}{c} \lambda,$$

während die Geschwindigkeit der positiven Strahlen zur

1) Ich verdanke diesen Hinweis einer Unterredung mit Mr. P. M. S. Blackett.

Ladung e und Masse m des positiven Ions und der beschleunigenden Spannung V in der Beziehung steht

$$v = \sqrt{\frac{2e}{m} V}.$$

Nun hat Wilsar¹⁾ gezeigt, daß die Dopplerverschiebung der positiven Strahlen in gewissen Gasen nicht unbegrenzt mit der Spannung wächst, sondern eine für das Gas charakteristische Grenze erreicht.¹⁾ Die höchste wirkende Spannung liegt bei etwa 4600 Volt. Mit Rücksicht auf die Unsicherheit, ob der ganze oder auch nur der größte Teil des Kathodenfalls im Dunkelraum liegt, ist es nicht möglich, den genauen Spannungsunterschied zu kennen, durch den die Ionen in unserm Falle beschleunigt wurden. Er beträgt sicherlich mehr als 4600 Volt. Da Ladung und Masse des Wasserstoffions bekannt sind, so kann aus den obigen Gleichungen abgeleitet werden, daß, um die Verschiebung für den größten in Wirkung tretenden Spannungsabfall auf die halbe Breite der beobachteten Linie zu verkleinern, wenn diese als Dopplerverschiebung gedeutet wird, man auf die Zahl 1:70 kommt.

Dies entspricht dem Sinus eines Winkels von 50'. Wenn daher ein Teil des aus dem Beobachtungsraum in das Spektroskop gelangenden Lichts nur einen Divergenzwinkel von einem Grad hat, so wird eine genügende Geschwindigkeitskomponente der positiven Strahlen vorhanden sein, um die gemessene Verbreiterung zu bewirken. Selbst mit kleinem Öffnungsverhältnis der benutzten Linsen und sehr engem Beobachtungsraum muß eine solche Divergenz erreicht werden. Diese Erklärung gibt auch Rechenschaft von der Symmetrie der Verbreiterung, da die Divergenz des Lichts Komponenten in der Richtung der Bewegung und der entgegengesetzten einführt.²⁾

Diese Erklärung gibt auch Einsicht in die Entstehung des dünnen „Schwanzes“, der auf allen Aufnahmen mit positiven

1) H. Wilsar, Ann. d. Phys. 39. S. 1251. 1911. Diese von Wilsar beobachtete Grenze der Dopplerverschiebung besteht tatsächlich nicht. Vgl. H. Krefft, Ann. d. Phys. 75. S. 79. 1924. Die vom Verfasser gezogenen Schlußfolgerungen werden jedoch hierdurch kaum berührt werden. (Anm. d. Redakt.)

2) Eine ähnliche Wirkung muß auch von der Divergenz im Kanalstrahl selbst hervorgerufen werden. (Anm. d. Redakt.)

Strahlen zu sehen ist. Die positiven Strahlen erzeugen bekanntlich zwei Spektrallinien für jede einfarbige Strahlung, eine verschobene Dopplerlinie und eine unverschobene (Starks „ruhende“ Linien). Wilsar¹⁾ zeigte, daß die Träger der verschobenen Linien die mit großer Geschwindigkeit bewegten Teilchen selbst sind, die aus dem Entladungsraum kommen und durch Zusammenstöße mit dem Gas in dem Beobachtungsraum zum Leuchten erregt werden. Dempster²⁾ fand, daß das verschobene Spektrum zum Teil von Atomen herrührt, deren Leuchtdauer größer ist als die Zeit seit ihrer Erregung im Entladungsraum. In beiden Fällen zeigen Aufnahmen parallel der Bewegungsrichtung den maximalen Dopplereffekt und die Linie erscheint nach der violetten Seite verschoben. Das „ruhende Spektrum“ andererseits ist keiner Dopplerverschiebung unterworfen, da es von vergleichsweise ruhenden Atomen ausgesandt wird, die sich in dem Beobachtungsraum befinden und durch den Stoß der eindringenden positiven Strahlen erregt werden.

Der kurze und verbreiterte Teil der Linie der positiven Strahlen in Fig. 2 ist daher höchstwahrscheinlich von kleinen Komponenten beider Richtungen des bewegten Spektrums hervorgerufen, der „Schwanz“ oder die zentrale unverschobene Linie von dem „ruhenden Spektrum“.

IV.

Zum Vergleich mit den obigen Ergebnissen wurden kleine bekannte Spannungen zwischen Kathode und Hilfselektrode angelegt, um zu finden, ob unmittelbare Starkeffekte gefunden werden konnten, die sich über die Dopplerverschiebungen lagerten. Für H_{α} wurde kein Effekt gefunden mit Feldern, die durch den engen Raum aufrecht erhalten werden konnten, dessen Leitvermögen nicht verringert werden konnte, ohne die Leuchtkraft zu beeinträchtigen. Für H_{β} ist die Verschiebung der Starkkomponenten bekanntlich größer als für H_{α} , und direkter Starkeffekt war weniger schwierig hervorzurufen und zu messen. Leider sind die in I (4) beschriebenen über-

1) H. Wilsar, Phys. Zeitschr. 12 S. 1091. 1911.

2) J. Dempster, Astrophys. Journ. 57. S. 193. 1923.

sensibilisierenden Methoden für das H_{β} -Gebiet nicht anwendbar und es wurden keine befriedigenden Aufnahmen selbst nach längster Belichtung durch den Mertonschen Keil erhalten. Eine Platte mit H_{β} , die mit einem Stufengitter, aber ohne Keil aufgenommen wurde, wurde gemessen. Sie enthielt zwei Aufnahmen, eine ohne Feld und eine mit einem Feld von 1700 Volt/cm von einer Akkumulatorenbatterie. Um die Schwierigkeit zu vermeiden, die von der Krümmung des prismatischen Bildes herrührt, wurde ein entsprechender Punkt auf jeder Linie gewählt. Die Breiten in willkürlichen Einheiten des Hilgerschen Meßinstruments waren folgende:

Ohne Feld 17,4; 16,5; 17,1.

Mit „ 22,4; 22,9; 22,1.

In willkürlichen Einheiten des Poyntingschen Parallelplattenmikrometers waren die Breiten:

Ohne Feld 74; 75; 78.

Mit „ 109; 111; 109.

Das Verhältnis der mittleren Breiten war mit den beiden Instrumenten 1,3 bzw. 1,4.

Mit Rücksicht auf die Unsicherheit in der Messung scheinbarer Breiten von Spektrallinien, d. h. in der Messung von Breiten ohne Kenntnis der wirklichen Intensitätsverteilung, können die Ergebnisse nicht für die Frage der wirklichen Verschiebungen in sehr schwachen Feldern benutzt werden. Sie sind von Interesse in bezug auf die wahrscheinlich schwächsten Felder, in denen noch ein Starkeffekt beobachtet wurde und in dem Vergleich der Größenordnung direkter Stark- und Dopplereffekte bei homogenen Feldern und homogenen Geschwindigkeiten durch denselben Apparat von hohem Auflösungsvermögen. Beide Effekte sind nur in den Spektren der positiven Strahlen beobachtbar und mögen den gewöhnlichen ungeordneten Stark- und Dopplereffekten gegenübergestellt werden, welche die Breite der gewöhnlichen Spektrallinien bestimmen.

(Eingegangen 14. September 1926)

3. Die Abklingungszeiten der Fluoreszenz von Farbstofflösungen; von Enrique Gaviola

Zur Untersuchung der zeitlichen Veränderung des elektrischen Kerreffektes in Flüssigkeiten bei rasch abnehmender Feldstärke verwandten Abraham und Lemoine¹⁾ als erste eine sehr empfindliche Anordnung.

Die Anordnung war die folgende (Fig. 1).

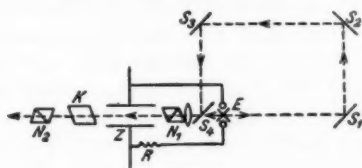


Fig. 1

Die Kondensatorplatten Z waren in einer mit Schwefelkohlenstoff gefüllten Zelle eingetaucht und mit den Polen eines Hochspannungstransformators verbunden. Die Zelle befand sich zwischen zwei gekreuzten Nikols N_1 und N_2 so, daß die Kraftlinien des elektrischen Feldes gegen die Polarisations-ebenen Winkel von 45° bildeten. Der Kondensator Z wurde durch die Funkenstrecke E und den Widerstand R entladen. E diente als Lichtquelle. Das Licht vom Funken E konnte entweder die Zelle Z direkt erreichen oder nach Spiegelung an S_1 , S_2 , S_3 und S_4 . Mittels eines Kalkspates, dessen Hauptebene parallel der Polarisations-ebene von N_1 lag, und durch Drehung des Nikols N_2 wurde die beim Durchgang durch Z erfolgte Phasenverschiebung α der beiden Komponenten des Lichtes E gemessen. Abraham und Lemoine fanden nun, daß, wenn das Licht von E auf dem kürzesten Weg durch die Zelle ging, die Phasenverschiebung am größten war, und daß sie abnahm, wenn der vom Lichte zurückgelegte Weg (durch Entfernen der

1) Compt. rend. 129. S. 206. 1899.

Spiegel S_1 und S_2) vergrößert wurde. Eine Vergrößerung des Lichtweges um 80 cm brachte die Phasenverschiebung α auf die Hälfte herunter.

Gottling¹⁾ benutzte dann die obige Anordnung zur Messung kurzer Leuchtabklingungszeiten. Er erregte mittels des Funkens E ein Fluoreszenzleuchten und ließ dann das Fluoreszenzlicht auf möglichst kurzem Wege durch die Zelle Z gehen. Er verglich dann den so gewonnenen Wert der Phasenverschiebung mit den Werten, die gemessen wurden, wenn das Licht vom Funken E nach Zurücklegen verschiedener Lichtwege durch die Zelle Z ging. Es ergab sich, daß bei gleichen Lichtwegen die mit Fluoreszenzlicht gemessenen Phasenverschiebungen kleiner waren als die mit dem Lichte vom Funken E . — Gottling deutete dieses Ergebnis folgendermaßen: Wenn das Licht vom Funken E (dieses Leuchten wird als momentan angesehen) von der fluoreszierenden Substanz absorbiert wird, vergeht eine gewisse Zeit, bis das Fluoreszenzleuchten beginnt. Oder anders gesagt, nach der Absorption des Funkenlichtes soll eine gewisse Zeit die fluoreszierende Substanz dunkel bleiben und dann erst leuchten. Er gab für diese Verzögerungszeit für Rhodamin 2,11 \pm 0,14 $\cdot 10^{-8}$ Sek. und für Barium-Platin-Cyanür 2,12 \pm 0,01 $\cdot 10^{-7}$ Sek. an.

Die Ergebnisse von Gottling könnte man ebensogut so deuten, daß das Fluoreszieren zur Zeit der Absorption anfängt und allmählich abklingt. Die gemessenen Zeiten wären dann mittlere Abklingungsdauer. Die Methode von Gottling erlaubt aber nicht, diese beiden Möglichkeiten zu unterscheiden. Da das interessant erschien, wurde vom Verfasser eine Methode ausgearbeitet, die dies ermöglicht, indem man ungedämpfte elektrische Schwingungen benutzt und den Funken als Lichtquelle verläßt. Der Funke hat für sich den Vorteil, daß er ein intensives kurzes Leuchten darstellt. Er verhindert aber das Benutzen von ungedämpften Schwingungen. Wenn man aber das Licht einer gewöhnlichen Lichtquelle hin und zurück durch die Zelle gehen läßt, ist der Funke unnötig. Die Zelle dient beim ersten Durchgang als Lichtunterbrecher (vgl. Fig. 2a), und beim zweiten Durchgang wird die Phasenverschiebung gemessen. Wenn die Periode der elektrischen ungedämpften Schwingungen

1) Phys. Rev. 22. S. 566. 1923.

von der Größenordnung der zu erwartenden Verzögerungszeit ist, muß jetzt nämlich die zu messende Phasenverschiebung verschieden sein, je nachdem, ob es sich um eine reine Verspätung des Leuchtens handelt, wie Gottling es annimmt, oder um ein allmähliches Abklingen, z. B. in Gestalt einer abnehmenden Exponentialfunktion, wie es wahrscheinlicher ist.

Die Frage bleibt, um das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung vorwegzunehmen, unentschieden, da die von mir gefundenen Verzögerungszeiten wesentlich kleiner sind als die von Gottling angegebenen.

Die vom Verfasser durchgearbeitete Anordnung ist gleichzeitig eine neue Methode zur Messung der Lichtgeschwindigkeit.

Eine neue Anordnung zur Messung der Lichtgeschwindigkeit

Schon Galilei¹⁾ ersann eine Methode zur Messung der Lichtgeschwindigkeit. Es sollten sich in einer größeren Entfernung voneinander zwei Beobachter je mit einer Laterne und einer Blende aufstellen. Der erste sollte dem zweiten ein Lichtzeichen senden. Der zweite sollte im Augenblick der Wahrnehmung ein neues Lichtzeichen zurücksenden. Der erste sollte dann die Zeit bestimmen, die zwischen dem Abgehen des ersten Lichtzeichens und der Ankunft des zweiten verstrichen war. Die doppelte Entfernung der Beobachter durch diese Zeit würde die Lichtgeschwindigkeit sein.

Wenn man sich den zweiten Beobachter durch einen Spiegel ersetzt, der die Lichtstrahlen auf demselben Weg zurücksendet und die Blende des ersten als rotierendes Zahnrad denkt, hat man die bekannte Methode von Fizeau.

Man kann mit Vorteil den Fizeauzahnradunterbrecher durch eine elektrooptische Anordnung ersetzen. Das wird durch die verschwindende Trägheit des elektrooptischen Kerreffektes ermöglicht.

Theorie der Methode

Bekanntlich werden gewisse optisch isotrope Körper unter der Einwirkung eines elektrischen Feldes doppelbrechend. Wenn das elektrische Feld homogen ist, besitzen die sonst isotropen Körper die Eigenschaften einachsiger Kristalle. Der Körper hat für in Richtung der Feldlinien polarisierte Strahlen

1) Poggendorf, Geschichte der Physik, S. 402.

einen anderen Brechungsindex als für diejenigen, die dazu senkrecht polarisiert sind.

Wenn man nun eine Kerrzelle Z (Fig. 2a), aus einem in eine geeignete Flüssigkeit eingetauchten Kondensator bestehend, zwischen zwei gekreuzten Nikols N_1 und N_2 so legt, daß die Feldlinien mit den Polarisations Ebenen der Nikols Winkel von 45° bilden, wird folgendes geschehen: Solange in Z keine Spannung herrscht, wird das vom Kohlenbogen B herkommende Licht durch das System Nikol N_1 , Zelle, Nikol N_2 nicht hindurchgelassen. Die Nikols sind eben gekreuzt. Herrscht dagegen in Z eine gewisse Feldstärke \mathcal{E} , so wird Licht durch das System hindurchgelassen.

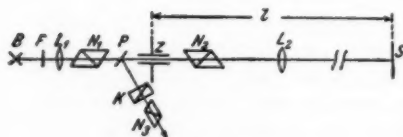


Fig. 2a

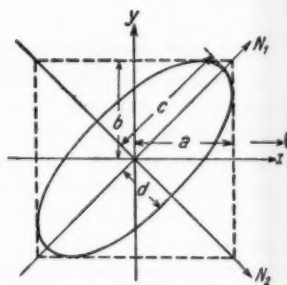


Fig. 2b

Es seien (Fig. 2b) N_1 und N_2 die Richtungen der Schwingungen des elektrischen Vektors in den beiden Nikols und x die des elektrischen Feldes. Man kann sich den durch N_1 hindurchgegangenen Lichtvektor in zwei gleiche Komponenten a und b zerlegt denken. Nach Durchlauf der Zelle werden die beiden Komponenten eine Phasenverschiebung gegeneinander haben. Diese Phasenverschiebung ist

$$(1) \quad \alpha = 2\pi B l \mathcal{E}^2$$

wo B die Kerrkonstante des Materials, l die Länge der Kerrzelle und \mathcal{E} die Feldstärke sind.

Beim Verlassen der Zelle setzen sich die Komponenten zu einer elliptischen Schwingung zusammen. Die Achsen der Ellipse sind durch die Ausdrücke

$$(2) \quad d = \sin \frac{\alpha}{2} \quad c = \cos \frac{\alpha}{2}$$

gegeben, wenn die primäre Intensität gleich 1 gesetzt wird.

Das Nikolsche Prisma N_2 läßt dann nur die Komponente d hindurch. Die hindurchgelassene Lichtintensität ist also

$$(2') \quad d^2 = \sin^2(\pi B l \mathfrak{E}^2).$$

Wenn \mathfrak{E} nicht konstant ist, sondern sinusförmig mit der Periode T schwingt, $\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 \sin\left(2\pi \frac{t}{T}\right)$, wird d^2 auch eine periodische Funktion der Zeit sein.

$$(3) \quad d^2 = \sin^2\left(p \sin^2\left(2\pi \frac{t}{T}\right)\right)$$

Dabei ist

$$(3') \quad p = \pi l B \mathfrak{E}_0^2$$

gesetzt worden.

Fig. 3 zeigt als Beispiel des Verlaufes der Kurve d^2 als

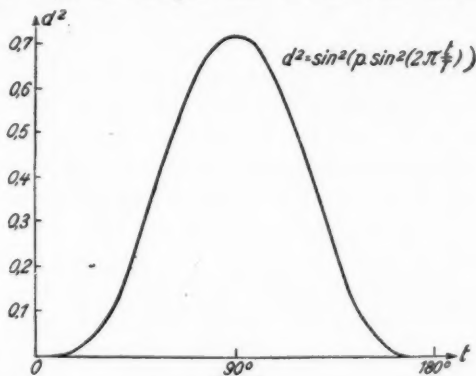


Fig. 3

Funktion der Zeit für $p = 58^\circ$. Der numerische Wert von p ist zunächst willkürlich.

Wenn die Periode T der elektrischen Schwingungen $2 \cdot 10^{-7}$ Sek. beträgt, werden in der Sekunde 10^7 solche Lichtberge hindurchgelassen. So hat man einen Unterbrecher, der das rotierende Zahnrad ersetzt.

Im Laufe einer Periode geht die Intensität

$$(4) \quad D^2 = \int_0^{\pi} d^2 dt = \int_0^{\pi} \sin^2\left(p \sin^2\left(2\pi \frac{t}{T}\right)\right) dt$$

hindurch.

Der Spiegel S , der sich in einer Entfernung l von der Zelle Z befindet (Fig. 2), reflektiert nun die ankommenden Lichtberge auf denselben Weg zurück.

Das durch N_2 hindurchgegangene Licht wird in der Zelle Z wiederum elliptisch polarisiert. Nennen wir die neuen Ellipsenachsen f und g , wo $g \parallel N_2$, $f \parallel N_1$ schwingen mögen. N_1 läßt dann nur die Komponente f hindurch. f wird durch einen analogen Ausdruck wie (3) wiedergegeben, nur ist jetzt die primär ankommende Intensität nicht mehr konstant gleich l sondern gleich d^2

$$(5) \quad f^2 = d^2 \sin^2 \left(p \sin^2 \left(2\pi \frac{t}{T} + \gamma \right) \right) = d^2(t) \cdot d^2(t + \gamma)$$

Der nicht hindurchgelassene Teil g ist

$$(5') \quad g^2 = d^2 - f^2.$$

Die Phasenverschiebung γ kommt daher, daß in der Zeit, in der das Licht den Weg l hin und zurücklegt, die Phase der elektrischen Schwingung in der Zelle um γ größer geworden ist.

f^2 entsteht, wie Formel (5) zeigt, aus dem Produkt zweier Kurven wie die in Fig. 3 wiedergegebene, die in der Phase um

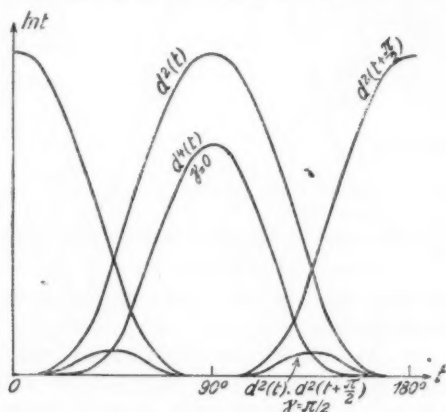


Fig. 4

γ verschoben sind. Fig. 4 gibt zwei Beispiele für f^2 als Funktion der Zeit berechnet für $\gamma = 0$ und $\gamma = \pi/2$.

Im Laufe einer Periode wird die Intensität

$$(6) \quad F^2 = \int_0^\pi f^2 dt = \int_0^\pi d^2(t) \cdot d^2(t + \gamma) dt$$

hindurchgelassen.

F^2 ist durch die von den Produktkurven eingeschlossene Fläche graphisch gegeben. F^2 ist eine periodische Funktion der Phasenverschiebung γ . Für $\gamma = 0, \pi, 2\pi \dots$ wird sie ein Maximum. Für $\gamma = \frac{\pi}{2}, \frac{3}{2}\pi \dots$ ein Minimum. Dem ersten Fall entspricht es bei Fizeau, wenn das zurückkommende Licht zwischen zwei Zähne des laufenden Rades hindurchgeht, dem zweiten Fall, wenn das Licht von einem Zahn abgeblendet wird.

Die nächste Aufgabe ist nun, F^2 für eine gegebene Entfernung l des Spiegels unabhängig von der Intensität des Kohlenbogens B und von der optischen Justierung zu bestimmen. Das wird so gemacht, daß man hinter der Zelle Z (Fig. 2a) eine durchsichtige ebene Glasplatte P aufstellt, so daß die Normale in der Polarisationssebene des Nikols N_1 liegt. Dann werden die Richtungen der beiden Achsen des von der Zelle zurückkommenden elliptisch polarisierten Lichtes erhalten bleiben. Nur werden die in beiden Richtungen schwingenden Komponenten verschieden stark reflektiert, da die eine in der Einfallsebene die andere senkrecht dazu schwingt. Nennen wir die beiden Komponenten nach der Reflexion f' und g' , so ist

$$(7) \quad f' = \beta_1 f, \quad g' = \beta_2 g.$$

Die Kalkspatplatte K wird nun so gelegt, daß die Hauptebene des Kristalls parallel der einen der Komponenten g' oder f' liegt. K erzeugt dann von dem in Richtung der beiden Ellipsenachsen schwingenden Lichte zwei nebeneinander liegende Bilder. Das Nicol N_3 , das zunächst gegen N_2 gekreuzt sein möge, läßt nur die Komponente f' hindurch (Fig. 5). Wenn das Nicol N_3 gedreht wird, wird das f' entsprechende Bild immer dunkler, dagegen das g' entsprechende erscheinen und heller werden. Bei einem bestimmten Drehwinkel δ' werden beide Bilder gleich hell sein. Die Augen vermögen aber nicht die augenblicklichen Lichtintensitäten f'^2 und g'^2 zu verfolgen, sondern empfinden die

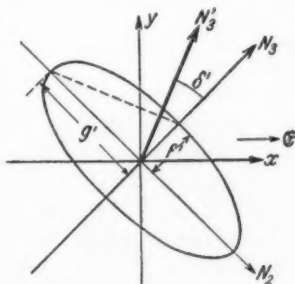


Fig. 5

in einer gewissen Zeit angesammelte Lichtmenge. Die Helligkeiten der Bilder sind also für die Augen durch die Integrale über diese Zeit gegeben. Da f' und g' periodisch sind, genügt es, über eine Periode zu integrieren. Die Helligkeiten der Bilder sind also durch die Ausdrücke

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} F^2 = \int_0^\pi f'^2 dt \\ G^2 = \int_0^\pi g'^2 dt \end{array} \right.$$

gegeben.

Damit durch Drehung des Nikols N_3 beide gleich hell erscheinen, muß

$$F' \cos \delta' = G' \sin \delta'$$

d. h.

$$(9) \quad \operatorname{tg} \delta' = \frac{F'}{G'}$$

sein.

Es ist aber nach (7)

$$(8') \quad \left\{ \begin{array}{l} F^2 = \beta_1^2 \int_0^\pi f^2 dt = \beta_1^2 F^2 \\ G^2 = \beta_2^2 \int_0^\pi g^2 dt = \beta_2^2 G^2 \end{array} \right.$$

also wird

$$(10) \quad \operatorname{tg} \delta' = \frac{\beta_1}{\beta_2} \frac{F}{G} = \frac{\beta_1}{\beta_2} \operatorname{tg} \delta$$

wo δ der Drehwinkel ist, der gemessen würde, wenn $\beta_1 = \beta_2$ wäre. In der Praxis ist das nicht der Falle. Es ist aber leicht, den Faktor β_1/β_2 zu bestimmen, indem man an Stelle des Spiegels S eine Lichtquelle anbringt, in der Zelle eine konstante Gleichspannung anlegt und zwischen den Nikol N_1 (Fig. 2a) und die Platte P einen zweiten Kalkspat anbringt. Dann kann man durch Drehen von N_1 , indem man die Platte P entfernt, das Verhältnis

$$(11) \quad \frac{F}{G} = \operatorname{tg} \delta$$

und mittels N_3 , $\frac{F'}{G'} = \operatorname{tg} \delta'$ bestimmen. Es ist dann β_1/β_2 durch

Gleichung (10) gegeben. Mit dem so bestimmten Faktor kann man die Werte δ' auf δ reduzieren. In meiner Apparatur war $\beta_1/\beta_2 = 1,92$.

Es ist nun für das Folgende bequemer, anstatt mit den Lichtmengen F^2 mit dem Drehwinkel δ zu operieren, da δ das von der Messung unmittelbar Gegebene ist.

Mittels des Ausdruckes (11) kann man graphisch-rechnerisch den zu erwartenden Drehwinkel δ für jede Entfernung des Spiegels S , d. h. für jede Phasenverschiebung, bestimmen. F^2 ist nichts anderes als die Fläche, die von den Produktkurven

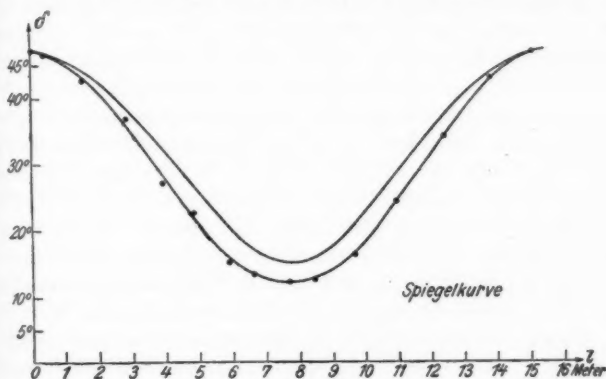


Fig. 6

der Fig. 4 eingeschlossen wird. $G^2 = D^2 - F^2$ ist der übrig bleibende Rest der von der Kurve $d^2(t)$ eingeschlossenen Fläche. Zum Zwecke dieser graphischen Bestimmung habe ich die Kurve $d^2 = f(t)$ in größerem Maßstabe auf Millimeterpapier und ein zweites Exemplar auf durchsichtigem Papier aufgezeichnet. Für jede Entfernung l des Spiegels S habe ich die Kurven um die entsprechende Phasendifferenz gegeneinander verschoben und die Kurve gleich dem Produkt der vorigen aufgezeichnet. Die Anzahl der eingeschlossenen Quadratmillimeter wurde dann ausgezählt. Das ergibt die Zahlen F^2 bzw. D^2 . Damit kann man dann δ berechnen. Die obere Kurve der Fig. 6 zeigt das Ergebnis dieser graphischen Berechnung für einen Wert des Parameters $p = 58^\circ$ und eine Wellenlänge der elektrischen Schwingungen $\lambda/4 = 15,50$ m.

Die unten liegenden Punkte sind gemessene Werte (auf die Art der Messung komme ich noch später zurück).

Man sieht, daß die gemessenen Werte sich zu einer Kurve vereinigen lassen, die unterhalb der berechneten verläuft. Die Abweichung ist bedeutend größer als die Fehlergrenze. Die theoretische Kurve ist aber unter Verwendung von zwei Hypothesen berechnet: 1. Der Verlauf der Feldstärke in der Kerrzelle ist streng sinusförmig, und 2. die Kerrdoppelbrechung folgt der Feldstärke ohne jede Trägheit. Wenn eine Trägheit vorhanden wäre, könnte sie verschiedener Art sein: a) Sie könnte darin bestehen, daß die Kerrdoppelbrechung dem Verlauf der Feldstärke mit einer gewissen Verspätung (Phasenverschiebung) folgt. Das würde sich im Verlaufe der Kurve (Fig. 6) nicht bemerkbar machen. b) Es könnte so sein, daß der zu einer gewissen Feldstärke entsprechende Wert der Doppelbrechung sich allmählich, z. B. logarithmisch, einstellen würde. c) Es könnte ein einmal erreichter Wert der Doppelbrechung nicht instantan, sondern allmählich, z. B. exponentiell, abklingen.

Durch b) und c) wird aber, wie spätere Überlegungen zeigen (vgl. Fig. 15), eine Abflachung der Kurve bewirkt, indem die Berge von $d^2(t)$ verkleinert, und die Täler aufgefüllt werden. Das würde mit sich bringen, daß der experimentelle Wert für δ_{\min} größer ausfallen würde, als der theoretische, aber niemals umgekehrt. Die Abweichung kann also durch Trägheit nicht gedeutet werden. Man muß dafür vermutlich den nicht genau sinusförmigen Verlauf der Feldstärke in der Kerrzelle verantwortlich machen. Das konnte experimentell nicht nachgeprüft werden, weil die Frequenz der elektrischen Schwingungen zu groß war ($10^7 \cdot 1$ Sek.), um mittels der bekannten Methoden eine Aufzeichnung des Feldverlaufes zu erreichen.

Derselbe Umstand macht eine wirkliche Messung der Lichtgeschwindigkeit bei dieser Frequenz schwierig. Denn die experimentelle Spiegelkurve der Fig. 6 erlaubt, den Weg zu bestimmen, der vom Lichte im Laufe einer Periode der elektrischen Schwingungen zurückgelegt wird. Zur Berechnung von c muß man noch die Dauer einer Periode kennen. Diese Periode wird für schnelle elektrische Schwingungen, wenn die Oszillographen nicht mehr zu folgen vermögen, im allgemeinen mittels Lecher'scher Drähte bestimmt. Die Lecher'sche Anordnung gibt aber die Wellenlänge der elektrischen Wellen längs Drähten an, und, um

daraus die Periode zu berechnen, muß man sich erstens der Konsequenz der Maxwellschen Theorie bedienen, daß die Wellenlänge längs Drähten gleich der Wellenlänge im Dielektrikum ist und zweitens die Lichtgeschwindigkeit schon als bekannt voraussetzen, um damit die Periode durch die Formel $\lambda/c = \tau$ zu bestimmen.

Die Spiegelkurve der Fig. 6 erlaubt aber wenigstens, die Folgerung der Maxwellschen Theorie zu prüfen. Dazu habe ich die Wellenlänge der elektrischen Schwingungen mittels Lecherscher Drähte bestimmt. Die etwa 16 m langen, 3 cm voneinander entfernten, 1 mm dicken Kupferdrähte wurden mit dem Schwingungskreise der Kerrzelle lose gekoppelt. An einem Ende waren die Drähte frei, am anderen durch eine Brücke verbunden. Als Detektor wurde eine kleine Glühlampe mit einer Drahtschleife benutzt.

Der Abstand des ersten Maximums beträgt nach der Spiegelkurve 15,50 m. Nach den Versuchen mit den Lecherschen Drähten war $\lambda/4 = 16,00$ m. Der Unterschied von etwa 3 Proz. liegt innerhalb der bei dem Vergleich der beiden Beobachtungsreihen zu berücksichtigenden Fehlergrenzen, doch wäre die Methode auch für eine Präzisionsmessung anwendbar. In dieser Richtung liegende Verbesserungen sind in Vorbereitung.

Eine direkte Bestimmung der Frequenz der elektrischen Schwingungen könnte man so ausführen, daß man einen Teil der pulsierenden Lichtintensität, die das erstmal durch die Zelle hindurchgeht, auf einen Punkt der Peripherie eines mit einer photographischen Schicht versehenen Rades konzentriert und das Rad in rasche Umdrehungen versetzt. Auf der empfindlichen Schicht würde man dann eine Reihe von geschwärzten Punkten erhalten. Die Anzahl dieser Punkte im Kreisumfang multipliziert mit der Umdrehungszahl pro Sekunde ergibt dann die Frequenz der elektrischen Schwingungen. Um das Auszählen der Punkte zu ermöglichen, müßte man während der Aufnahme die Projektionslinse so verschieben, daß die Punkte nicht auf einen Kreis, sondern auf eine Spirale fielen. Eine solche Bestimmung der Frequenz ist nicht versucht worden, da sie außerhalb des Rahmens dieser Arbeit lag.

Die elektrische Anordnung

Zur Erzeugung der ungedämpften elektrischen Schwingungen wurde die von F. Holborn angegebene Schaltung¹⁾

1) Zeitschr. f. Phys. 6. S. 328. 1921.

benutzt. Sie besteht darin, daß man zwei Elektronenröhren parallel und symmetrisch schaltet (Fig. 7).

Die Gleichspannungszuführungen werden in die Mitte der Spulen L_a und L_g gelegt. Da wegen der Symmetrie der Anordnung diese Punkte Knoten der Spannung sind, wird ohne Abdrosselung ein Mitschwingen der Zuführungsdrähte vermieden.

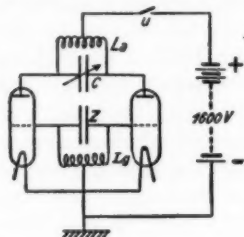


Fig. 7

Unterbrechers u sofort ein. Als Hochspannungsquelle wurden zwei hintereinander geschaltete Klingelfußbatterien zu je 800 Volt verwandt. Die Röhren (Telefunken RS 13a) waren ältere Typen aus der Kriegszeit. Der Heizstrom betrug 4,2 Amp. Der Anodengleichstrom 0,36 bis 0,40 Amp. Die in der Zelle Z erreichte Spannung etwa 2000 Volt. Diese Spannung wurde an Hand der maximalen Doppelbrechung geschätzt.

Da der Gitterkreis wegen der dielektrischen Verluste in der Kerrzelle stark gedämpft war, war für die Wellenlänge der Schwingungen der Anodenkreis ausschlaggebend. Da weiter die Selbstinduktion L_a des Anodenkreises unverändert gelassen wurde, konnte man die Wellenlänge an der Lage des Drehkondensators ablesen. Dieser wurde mit Lecherschen Drähten geeicht.

Die Kerrzelle

Die Kerrzelle bestand aus zwei im Abstände von 1—2 mm gegenüber W liegenden, ebenen Messingplatten von 10×1 cm, die sich in einem mit ebenen Glasfenstern versehenen Trog befanden. Der Trog wurde mit Nitrobenzol gefüllt. Nitrobenzol wurde wegen seiner großen Kerrkonstante gewählt.

Beim Arbeiten mit der Kerrzelle wurden folgende Beobachtungen gemacht: Kurz nach Einsetzen der Schwingungen wurde das Nitrobenzol schnell warm. Gleichzeitig wurde das hindurchgehende Licht so stark zerstreut, daß die zu beobachtenden Bilder in Schlieren zerflossen, die das Einstellen auf gleiche

Helligkeit unmöglich machten. Die Bilder blieben nur während der ersten Sekunde nach dem Einschalten hell und unverzerrt. Das zwang zu folgender Meßtechnik:

Es wurde zunächst durch N_3 beobachtet, und dann die Anodenhochspannung eingeschaltet. Nach etwa einer Sekunde, bei Beginn der Bildung von Schlieren, wurde der Strom ausgeschaltet. Im Laufe dieser Zeit wurde beobachtet, welches der Bilder heller war. Dann wurde das Nikol N_3 entsprechend etwas weiter oder etwas zurückgedreht. — Nach etwa 5–10 Sek. waren die Schlieren verschwunden und es konnte wieder auf eine Sekunde eingeschaltet werden. Dies Spiel wurde so oft wiederholt, bis beide Bilder mehrmals nacheinander gleich hell erschienen. Dann wurde die Stelle des Nikols am Teilkreis abgelesen. Eine solche Einstellung erforderte etwa 10–20mal das Ein- und Ausschalten der Schwingungen.

Es wurde weiter die Beobachtung gemacht, daß das Anlegen einer Gleichspannung an der Kerrzelle sofort, nachdem sie durch Schwingungen erwärmt war, ein augenblickliches Verschwinden der Schlieren bewirkt. Gleichzeitig bilden sich im Troge rasche Wirbelströmungen, die die Flüssigkeit vermischen. Auf diese Vermischung könnte das Verschwinden der Schlieren zurückzuführen sein.

Die Wirbelströmungen setzen aber auch ein beim Anlegen der Gleichspannung, wenn die Zelle vorher nicht durch Schwingungen erwärmt war. Die Wirbel werden nur unsichtbar, weil die gleichmäßige Temperatur der Flüssigkeit keine Übergangsflächen des Brechungsindex bietet, an denen das Licht gebrochen oder reflektiert werden könnte. Man kann sie aber gut sichtbar machen, wenn man im Nitrobenzol feste Teilchen suspendiert schwimmen läßt.

Schlieren treten auch auf, wenn man die Zelle mit dem Bunsenbrenner anwärmt. Auch dann verschwinden die Schlieren rasch bei Anlegen einer Gleichspannung.

Die optische Anordnung

Die optische Anordnung wurde schon im wesentlichen bei der Angabe der Theorie der Methode beschrieben. Die Linse L_1 von 12 cm Brennweite (Fig. 8) bildete den Krater des Kohlenbogens B in der Mitte der Zelle Z ab. Die Projektionslinse L_2 von 40 cm Brennweite bildete ihn dann weiter auf den Spiegel S ab.

Man mußte darauf achten, die Endflächen der Kerrzelle Z sowie die Linse L_2 etwas schräg zu stellen, um das von diesen reflektierte Licht nicht in das Nikol N_3 hinein zu bekommen. Zum Zentrieren des Spiegels S in den verschiedenen Abständen l wurde jedesmal eine Gleichspannung an die Zelle Z angelegt.

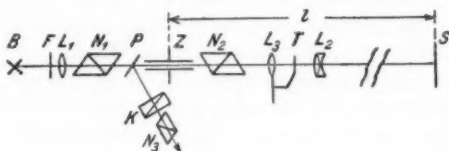


Fig. 8

Die Nullstelle des Nikols N_3 wird bestimmt, indem man in S eine Lichtquelle anbringt und auf Dunkelheit einstellt.

Da der Kerreffekt farbenzerstreuend ist, ist es nötig, durch ein Lichtfilter F das Licht einigermaßen zu monochromatisieren.

Die Spiegelkurve

Damit die bei verschiedenen Entfernungen des Spiegels S gemessenen Drehwinkel δ des Nikols N_3 miteinander vergleichbar wären, müßten alle bei gleicher Amplitude und bei gleicher Wellenlänge der elektrischen Schwingungen gemessen werden. Diese beiden Bedingungen konnten aus technischen Gründen nicht genau gehalten werden. Das war aber auch nicht nötig, wenn für jeden gemessenen Drehwinkel δ die augenblickliche Amplitude bzw. Wellenlänge bekannt war. Dann konnte man durch Interpolation alle Werte auf gleiche Amplitude und Wellenlänge reduzieren. Das wurde auch getan. Die Wellenlänge wurde jeweils durch die Stellung des Drehkondensators angegeben. Um ein Maß für die Amplitude zu haben, wurde hinter dem Nikol N_2 (Fig. 8) eine Linse L_3 und ein Spiegel T auf einem klappbaren Reiter montiert. Die Entfernung des Spiegels T von der Mitte der Zelle Z (im Luftwege des Lichtes angegeben, wie alle später vorkommenden Entfernungen l) betrug 39,5 cm.

Für jede Entfernung des Spiegels S wurde dann zuerst mit dem Spiegel T die Lage des Nikols bei gleicher Helligkeit der Bilder bestimmt, dann wurden L_3 und T aus dem Strahlengang herausgeklappt, und die Einstellung mit dem am Spiegel S

reflektierten Lichte gemacht. Dann wieder mit T usw. Ein Beispiel einer solchen Meßreihe gibt folgende Tabelle. Man sieht, daß auch innerhalb einer Meßreihe die Amplitude nicht konstant blieb. Die Zahlen zeigen einen systematischen Gang in dem Sinne, daß die Amplitude allmählich nachläßt.

Abstand 1 = 769 cm,

Kondensatorstellung 16,0

 T 186,0° S 227,3° T 187,2° S 228,8° T 190,6° S 228,7° T 192,4° S 228,4° T 191,3°

Mittel	T 189,5°	Null 244,5°	Drehung 55,0°
	S 228,3°	244,5°	16,2°

Das rührt zum Teil daher, daß die Erwärmung des Nitrobenzols die Dielektrizitätskonstante und damit die Kapazität des Kondensators der Zelle änderte, was Gitter und Anodenkreis allmählich aus der Resonanzstelle brachte, zum Teil daher, daß der Heizstrom und die Anodenhochspannung im Laufe der Zeit langsam nachließen. Um diesen Gang unschädlich zu machen, mußte man mit T und S abwechselnd messen und außerdem immer mit dem einen Spiegel einmal mehr messen als mit dem anderen.

Die Mittelwerte solcher Messungsreihen sind in der zweiten und dritten Spalte der Tab. 1 angegeben.

Tabelle 1

Abstand vom Spiegel cm	Gemessene		Reduzierte		δ_s	Konden- sator- stellung	$\delta_{s(\lambda=\text{konst.})}$	$\delta'_{s(\lambda=\text{konst.})}$
	δ'_s	δ'_T	δ'_T	δ'_s				
39,5	—	—	54,5	—	46,8	—	46,8	54,5
158	51,6	55,5	54,5	50,7	42,8	15,5	42,8	50,7
284	40,4	49,5	54,5	44,5	36,7	14,9	37,0	44,8
393	35,8	56,8	54,5	34,3	27,3	15,8	27,2	34,2
483	28,8	53,9	54,5	29,1	22,8	15,8	22,7	29,0
590	20,6	54,7	54,5	20,5	15,8	16,0	15,6	20,3
664	17,9	54,5	54,5	17,9	13,8	15,9	13,7	17,8
769	16,2	55,0	54,5	16,0	12,3	16,0	12,3	16,0
846	16,1	51,7	54,5	16,9	13,0	15,4	12,8	16,7
966	19,3	47,2	54,5	22,3	17,3	15,1	16,5	21,4
1098	31,0	56,7	54,5	29,8	23,5	16,3	24,5	31,0
1242	39,7	52,7	54,5	41,1	33,5	16,1	34,2	41,9
1384	54,7	58,8	54,5	50,7	42,8	15,9	43,1	51,0
1515	56,6	56,2	54,5	54,9	47,1	15,8	47,1	54,9

Mittel 15,7

Man sieht, daß δ_T' nicht konstant bleibt, wie es sein sollte, wenn die Amplitude der Schwingung immer dieselbe wäre. Es wird dann für δ_T' ein mittlerer Wert 54,5 angenommen und die Werte δ_s' werden linear nach der Formel $\frac{\delta_s' - \delta_s'_{\text{Red.}}}{\delta_s'} = \frac{\delta_T' - 54,5}{\delta_T'}$ interpoliert. Die so gewonnenen Werte sind in der Spalte 5 angegeben.

Daß eine solche lineare Interpolation erlaubt ist, zeigt folgende Betrachtung: Eine Veränderung des Wertes δ_T' bedeutet eine entsprechende Veränderung des Parameters p in Formel 3. Nun habe ich auf Fig. 9 die für $p = 0^\circ, 45^\circ, 58^\circ$

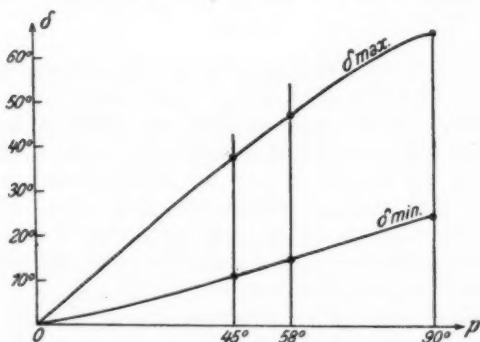


Fig. 9

und 90° graphisch berechneten Werte von δ für eine Phasenverschiebung $\gamma = 0$ (δ_{\max}) und für $\gamma = \pi/2$ (δ_{\min}) aufgezeichnet. Man sieht, daß sowohl δ_{\max} als δ_{\min} sich mit einer Änderung von p ziemlich genau linear verändern und zwar auf einer Linie, die durch den Nullpunkt geht. Das rechtfertigt die Anwendung der obigen Reduktionsformel.

In der folgenden 6. Spalte sind dann die Drehwinkel δ' mittels der Formel (10)

$$\operatorname{tg} \delta' = \frac{\beta_1}{\beta_2} \operatorname{tg} \delta \quad \text{für} \quad \frac{\beta_1}{\beta_2} = 1,32$$

auf δ umgerechnet, um diese Drehwinkel mit den graphisch berechneten vergleichbar zu machen und um dann die Reduktion auf konstante Wellenlänge vornehmen zu können.

Die so gewonnenen Werte δ wurden dann als Funktion der Entfernung des Spiegels graphisch aufgetragen (Kreise der

Fig. 10). Die durch sie gehende Kurve ergab, daß die mittlere Wellenlänge $\lambda/4 = 15,50$ m war. Dieser mittleren Wellenlänge entsprach eine mittlere Stellung des Drehkondensators von 15,7 Teilstrichen (Spalte 7 der Tab. 1). An Hand der Eich-

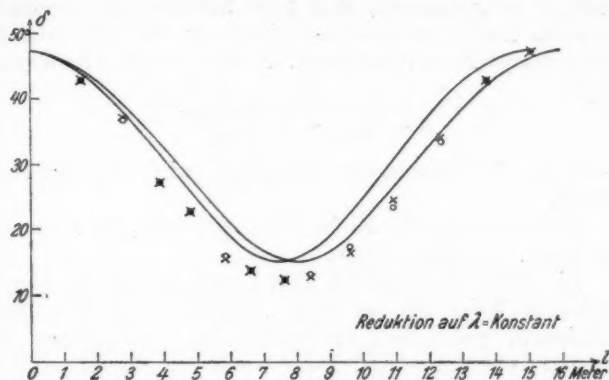


Fig. 10

kurve des Kondensators (Fig. 11) kann man dann für jede Abweichung des Wertes der Kondensatorstellung von 15,7 Teilstrichen die entsprechende Abweichung der Wellenlänge ablesen. Der Umstand, daß in der mit Lecherschen

Drähten gewonnenen Eichkurve des Kondensators 15,7 Teilstriche nicht 15,50 m, sondern 16 m entsprechen, ist auf die hier vorzunehmende Reduktion ohne Einfluß, denn es kommt nicht auf die jeder Stelle des Kondensators entsprechende Wellenlänge an, sondern auf die Ver-

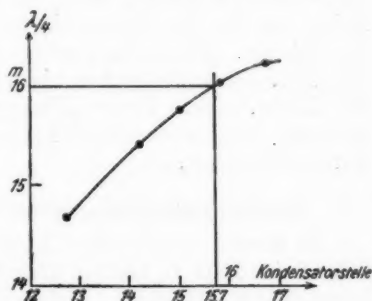


Fig. 11

änderung von λ bei einer gewissen Änderung der Kondensatorstellung. Diese Veränderung dürfte durch Fig. 11 ziemlich genau wiedergegeben werden.

Um die jeder Abweichung in der Wellenlänge entsprechende Korrektur des Drehwinkels δ zu ermitteln, habe ich in Fig. 10 die früher graphisch berechnete Kurve für zwei Wellenlängen $\lambda/4 = 15 \text{ m}$ und $= 16 \text{ m}$ aufgezeichnet. Die Reduktion wird dann so vorgenommen, daß man zunächst die jedem gemessenen Punkt entsprechende Differenz der Ordinaten der beiden oberen Kurven bestimmt. Nennen wir diese Differenz Δ , so gilt

$$\delta - \delta_{\text{kont.}} = \Delta \frac{\lambda - \lambda_{\text{mittel}}}{100}$$

$\lambda - \lambda_{\text{mittel}}$, in Zentimetern angegeben, wird aus Fig. 11 ermittelt.

In Fig. 10 sind die Kreise nicht reduzierte, die Kreuze auf $\lambda = \text{konst.}$ gebrachte Werte.

Die Werte der Spalte 8 Tab. 1 sind die auf die hier beschriebene Weise auf konstante Amplitude und Wellenlänge reduzierten, gemessenen Drehwinkel bei verschiedenen Entfernungen des Spiegels S . Diese Werte sind die schon für die Fig. 6 benutzten. In Spalte 9 sind diese letzten Werte δ wieder mittels der Formel $\text{tg } \delta' = 1,32 \cdot \text{tg } \delta$ auf δ' umgerechnet worden, um sie später bei der Bestimmung von Fluoreszenzabklingungszeiten zu verwenden (Fig. 17).

Die empirische Kurve der Fig. 6 zeigt, daß der Wert des Drehwinkels zunächst, wenn die Entfernung des Spiegels S kleiner als 2 m ist, sich wenig ändert bei einer Verschiebung des Spiegels. Wenn aber l größer als 2,50 m wird, ändert sich δ rascher. Die Änderung von δ ist von $l = 2,50 \text{ m}$ bis $l = 5,50 \text{ m}$ fast linear. Diese lineare Abhängigkeit erleichtert die jetzt folgenden Bestimmungen der Fluoreszenzabklingungszeiten von Farbstofflösungen.

Fluoreszenzabklingungszeiten von Farbstofflösungen

Es wurden nun in einer Entfernung von 2,80 m von der Zelle Z eine Lupe L_3 und ein Trog T (Fig. 12) auf einem klappbaren Reiter aufgestellt. Dicht dahinter der Spiegel S . Die Lupe L_3 konzentriert die ankommenden Lichtberge auf einen Punkt der im Troge T enthaltenen Farbstofflösung. Das von den Endflächen des Troges T reflektierte Licht wurde nach oben geworfen. Ein Teil des im Troge T erzeugten Fluoreszenzlichtes wurde von der Lupe L_3 aufgenommen und zur Zelle Z

hingeschickt. Mit N_3 wurde wie früher der Drehwinkel gemessen. Nun wurden Lupe L_3 und Trog T weggeklappt und bei F ein der Fluoreszenzfarbe möglichst naheliegender Farbfilter eingesetzt. Es wurde so mit dem am Spiegel S reflektierten Licht der neue Drehwinkel gemessen. Es ergab sich,

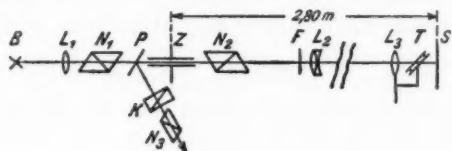


Fig. 12

wie zu erwarten, daß der mit Fluoreszenzlicht gemessene Wert kleiner war als der mit dem Spiegel. Wenn der Spiegel um eine Distanz Δl weiter entfernt gewesen wäre als der Trog T , würde man für beide dieselbe Drehung messen (vgl. Fig. 6). Das bedeutet, daß das Absorbieren und Remittieren des Lichtes seitens des Farbstoffes eine Zeit von $2\Delta l/c$ Sek. verbraucht, wenn c die Lichtgeschwindigkeit ist.

Theorie der Methode

Betrachten wir nun den Vorgang etwas eingehender. Es sei (Fig. 13) $d^2(t)$ die beim Trog T ankommende Lichtintensität als Funktion der Zeit. Zur Zeit $t = t^*$ im Zeitintervalle dt werde die Lichtmenge $d^2(t^*)dt$ absorbiert. Wir machen nun zunächst die Annahme, daß diese Lichtmenge in Form einer abnehmenden Exponentialfunktion

$$(12) \quad E = C e^{-\frac{t-t^*}{\tau}} \quad t \geq t^*$$

remittiert wird, wo τ die mittlere Abklingungszeit ist und C aus der Bedingung

$$d^2(t^*)dt = \int_{t^*}^{\infty} C e^{-\frac{t-t^*}{\tau}} dt$$

sich zu

$$(13) \quad C = \frac{d^2(t^*)dt}{\tau} \quad 1)$$

bestimmt.

1) $d^2(t^*)$ ist nicht ein Differential, sondern die Größe aus Formel (3).

Der Schwerpunkt (Zeitmittelpunkt) des Leuchtens wird auf diese Weise von der Zeit t^* auf die Zeit $t^* + \tau$, d. h. um τ verschoben werden (Fig. 13). Das geschieht für jedes Element der Kurve $d^2(t)$, also wird der Schwerpunkt des ganzen Lichtberges um τ verschoben (verspätet). Wie sieht aber die Form der Remissionskurve aus? Betrachten wir den Moment $t = t^*$. Von dem zur Zeit t ($t \leq t^*$) absorbierten Lichte wird zur Zeit t^* nur noch $\frac{d^2(t^*)}{\tau} e^{-\frac{t^*-t}{\tau}}$ emittiert. Die gesamte zur Zeit t^* emittierte Intensität erhält man, wenn man den vorigen Ausdruck

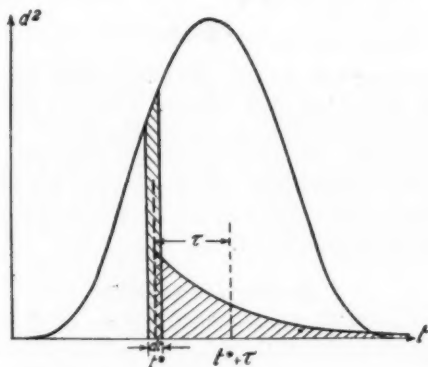


Fig. 13

über t von $-\infty$ bis t^* integriert. Nennen wir diese Intensität $K(t^*)$, so ist

$$(14) \quad K(t^*) = \int_{-\infty}^{t^*} \frac{d^2(t)}{\tau} e^{-\frac{t^*-t}{\tau}} dt.$$

Der obige Ausdruck, als Funktion von t^* betrachtet, gibt uns die Reemissionskurve. Da das obige Integral nicht leicht zu berechnen ist, habe ich für $\tau = 5,17 \cdot 10^{-9}$ und für $\tau = 2 \cdot 10^{-8}$ sec die Remissionskurve $K(t)$ graphisch berechnet. Das wurde so gemacht, daß man die von der Kurve $d^2(t)$ (Figg. 14 und 15) eingeschlossene Fläche in 18 vertikale Streifen zerlegte. Jeder dieser Streifen wurde als unendlich dünn angesehen, und ihre Intensität dann auf eine Exponentialfunktion mittels Formeln

12 und 13 verteilt. Dann wurden für jeden Wert der Abszisse t die Ordinaten der verschiedenen Exponentialkurven addiert, und die so erhaltene Summe als Ordinate der neuen Kurve aufgetragen.

Man sieht (Fig. 14), daß, wenn τ klein gegen die Periode T (10^{-7}) ist, die Kurve im wesentlichen nur um τ verschoben wird. Wenn τ aber mit T vergleichbar wird (Fig. 15), ist die scheinbare Verschiebung des Schwerpunktes kleiner als τ , und die Kurve wird stark deformiert. Diese scheinbare kleinere Schwerpunktsverschiebung kommt daher, daß der deformierte Lichtberg nicht nur von einem der ursprünglichen Berge Licht

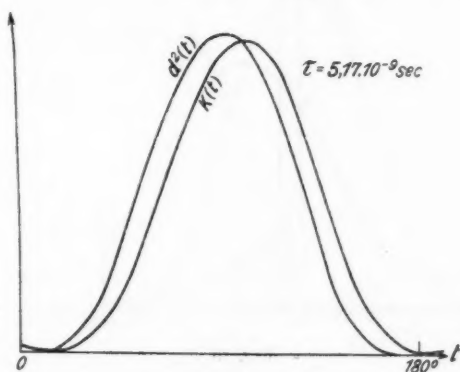


Fig. 14

erhält, sondern auch vom vorhergehenden. Theoretisch sogar von allen vorhergehenden Lichtbergen. Das kommt in der graphischen Berechnung so zum Ausdruck, daß die Exponentialfunktionen bei 180° abgebrochen und links bei 0 fortgesetzt werden müssen.

Fig. 15 zeigt auch, daß die Kurve unsymmetrisch wird. Für $\tau = \infty$ wird die deformierte Kurve zu einer geraden horizontalen Linie. Die zurückkommende Lichtintensität wird dann konstant sein. Den Fall kann man verwirklichen, wenn man an Stelle des Trops T eine Glühlampe stellt. Die dann gemessene Drehung wird $\tau = \infty$ entsprechen.

Vom Remissionslicht wird nun ein Teil von der Linse L_3 aufgefangen und nach der Zelle Z hingeschickt.

Der Teil des Fluoreszenzlichtes, der durch das System N_3 , Z , N_1 hindurchgelassen wird, wird wieder durch Formel (5) gegeben. Man muß nur für d^2 (die primär ankommende Intensität) den Ausdruck (14) $K(t)$ einsetzen. f^2 wird dann

$$(15) \quad f_r^2 = d^2(t + \gamma) \cdot K_1(t).$$

Um f_r^2 graphisch zu berechnen, muß man also die Kurven $K(t)$ und $d^2(t)$ miteinander multiplizieren, indem man sie um die zur Entfernung des Troges T entsprechende Phasendifferenz γ gegeneinander verschiebt. Die im Laufe einer Periode hindurchgelassene Intensität F_r^2 ist wie früher durch die von der

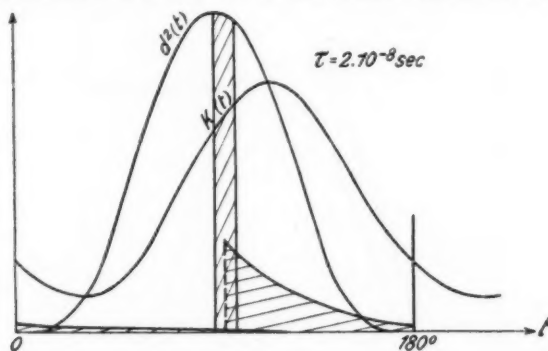


Fig. 15

Kurve f_r^2 eingeschlossene Fläche gegeben. Der nicht hindurchgelassene Teil beträgt dann (vgl. Formel 5)

$$(16) \quad G_r^2 = D^2 - F_r^2,$$

ist also durch den übrig bleibenden Teil der Fläche D^2 gemessen, und der zu erwartende Drehwinkel δ_r wird durch die Formel

$$(17) \quad \operatorname{tg} \delta_r = \frac{F_r}{G_r}$$

wiedergegeben.

Wenn man nun für eine Entfernung 2,80 m des Troges T von der Zelle Z die graphische Berechnung für $\tau_1 = 5,17 \cdot 10^{-9}$, $\tau_2 = 2 \cdot 10^{-8}$ und $\tau_3 = \infty$ Sek. durchführt, erhält man

$$\delta_{r_1} = 34^{\circ},1 \quad \delta_{r_2} = 28,7 \quad \delta_{r_{\infty}} = 33,1.$$

Wenn anstatt des Troges T der Spiegel S in der Ent-

fernung 2,80 m stünde, würde man (vgl. Fig. 6) eine Drehung $\delta_i = 38^\circ,7$ erhalten.

Tragen wir als Abszisse die Differenz $\delta_i - \delta_{\tau_i}$ und als Ordinate die dementsprechenden mittleren Abklingungszeiten τ_i auf, so erhalten wir die Kurve *a* der Fig. 16.

Man sieht, daß für Differenzen zwischen $5,5^\circ$ und etwa 11°

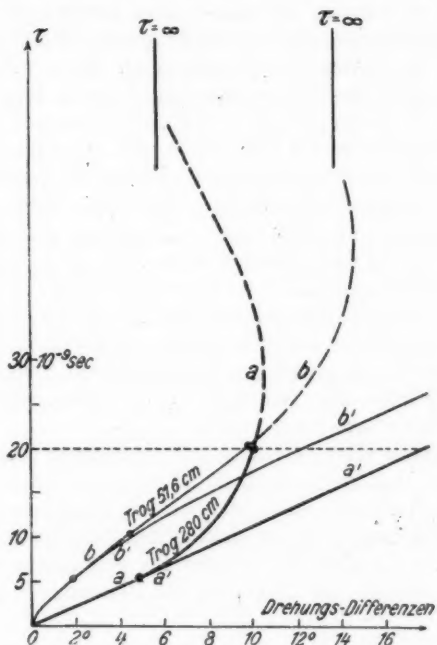


Fig. 16

die Zuordnung einer Zeit τ nicht eindeutig ist. Sie ist nur für Differenzen unterhalb $5,5$ eindeutig zu verwenden. Diese Mehrdeutigkeit kann man aber leicht beheben, wenn man Trog und Spiegel in kleinerer Entfernung als 2,80 m, z. B. in der Entfernung 51,6 cm, aufstellt, wodurch die Empfindlichkeit der Methode im Bereich kleiner τ zwar abnimmt, dafür das Eindeutigkeitsgebiet sich bis etwa 12° erstreckt.

Wenn man die graphische Berechnung für die zu dieser

Entfernung entsprechende Phasenverschiebung γ wiederholt, erhält man für $\tau_1 = 5,17 \cdot 10^{-9}$, $\tau_2 = 2 \cdot 10^{-8}$ und $\tau_3 = \infty$ sec

$$\delta_{\tau_1} = 45^{\circ},1 \quad \delta_{\tau_2} = 37^{\circ},2 \quad \delta_{\tau_3} = 33^{\circ},1.$$

Mit dem Spiegel bei 51,6 cm würde man (Fig. 6) $\delta_s = 46,9^{\circ}$ erhalten. Trägt man wieder die Differenzen $\delta_s - \delta_{\tau_i}$ als Abszisse und die entsprechenden Zeiten τ_i als Ordinaten ein, so entsteht die Kurve *b* der Fig. 16. — Das eindeutige Gebiet ist jetzt bedeutend breiter, dagegen die Empfindlichkeit der Messung für kleinere Werte von τ gering geworden. Um die Mehrdeutigkeit im Bereiche $5-11^{\circ}$ zu beheben, braucht man also nur den Trog *T* und den Spiegel *S* der Zelle *Z* zu nähern.

Die Kurven *a* und *b* sind unter der Annahme berechnet, daß die Remission des absorbierten Lichtes in Form einer abnehmenden Exponentialfunktion stattfindet. Wenn man dagegen die Annahme macht, daß die Remission erst nach einer Zeit, in der die Substanz dunkel bleibt, instantan erfolgt, erhält man als Eichkurven die Kurven *a'* und *b'* der Fig. 16. *a'* und *b'* sind direkt aus der Spiegelkurve der Fig. 6 berechnet. Denn eine reine Verspätung τ des Leuchtens in der fluoreszierenden Flüssigkeit wirkt so, als ob das Licht in einem Spiegel zurückreflektiert würde, der um $\frac{1}{2}\tau c$ (c = Lichtgeschwindigkeit) weiter entfernt wäre.

Für kleinere Werte von τ laufen die Kurven *a*, *a'* und *b*, *b'* zusammen. Das bedeutet, daß bei diesen Zeiten τ eine experimentelle Unterscheidung der beiden Annahmen, bei der hier benutzten Frequenz der elektrischen Schwingungen, nicht möglich ist. — Anders ist es aber für eine Zeit τ von etwa $2 \cdot 10^{-8}$ Sek., wie sie von Gottling für Rhodamin B angegeben wird.

Wenn es sich hier um eine exponentielle Remission handeln würde, müßte man für beide Entfernungen des Troges *T* ungefähr dieselbe Drehungsdifferenz erhalten. Denn die Kurven *a* und *b* schneiden sich für $\tau = 2 \cdot 10^{-8}$. Dagegen, wenn eine Dunkelzeit existieren würde mit darauffolgender instantaner Emission, müßte man das eine Mal etwa 12° (Fig. 16), das andere mal etwa 18° Drehungsdifferenz erhalten. Auf diese Weise wäre es also möglich, zwischen Dunkelzeit und exponentiellem Abklingen experimentell zu entscheiden. Wenn beides gleichzeitig vorhanden sein sollte, müßte man Werte erhalten, die zwischen die zwei betrachteten Extremfälle zu liegen kämen.

Da die von mir gefundenen Zeiten alle kleiner als $5 \cdot 10^{-9}$ sind, also im Bereiche liegen, wo die Kurven a, a' und b, b' zusammenfallen, kann man sie so berechnen, als ob es sich um eine reine Verspätung handeln würde.

Meßmethode und Ergebnisse

Die Meßtechnik war hier im wesentlichen dieselbe wie bei der Aufnahme der Spiegelkurve. Es wurde abwechselnd mit dem Trog T und dem Spiegel S gemessen. Eine Meßreihe bestand aus 5—10 Einzelmessungen mit jedem der beiden.

Neu hinzu tritt hier die Farbenkorrektion. Die Kerrkonstante B ist nämlich stark von der Farbe des benutzten Lichtes abhängig. Damit die mit dem Spiegel gemessenen Drehwinkel denen mit Fluoreszenz vergleichbar wären, mußte man beim Messen mit dem Spiegel einen Farbfilter einschalten, dessen Farbe möglichst nahe der mittleren Farbe des Fluoreszenzlichtes zu liegen kam. Diese Bedingung war aber nicht immer genau zu erfüllen. Das war auch nicht nötig, wenn man die wegen Farbenunterschied entstandene Differenz messen und in Abrechnung bringen konnte. Das wurde so erreicht, daß man vor und nach jeder Meßreihe mit Schwingungen Meßreihen mit Gleichspannung an der Zelle machte. Die Differenz der mit Gleichspannung gemessenen Drehwinkel für Fluoreszenzlicht und für Spiegel mit Farbfilter war die Farbenkorrektion. Diese Differenz muß, auf gleiche Amplitude gebracht, von der mit Schwingungen gemessenen Differenz abgezogen werden, um die reine Abklingungszeitdifferenz zu bekommen. Das Bringen auf gleiche Amplitude kann auch hier durch lineare Interpolation geschehen, denn für Gleichspannung ist $\delta = \frac{\alpha}{2} \pi B I \mathcal{E}^2$, also für zwei verschiedene Farben, d. h. für zwei Werte der Kerrkonstante B , wird

$$\frac{\delta_1 - \delta_2}{\delta_1} = \frac{B_1 - B_2}{B_1}.$$

Für Wechselfpannung hat eine Änderung von B eine Änderung vom Parameter p zur Folge (Formel 3 und 3'). Wir haben aber schon früher gesehen (vgl. Fig. 9), daß bei Änderungen von p eine lineare Interpolation erlaubt ist.

Das Vergleichen mit Gleichspannung vor und nach der Meßreihe mit Schwingungen beseitigte aber auch eine andere Fehlerquelle: Der Krater des Kohlenbogens brannte nicht

immer an derselben Stelle. Eine Änderung der Lage des Kraters verursachte aber eine entsprechende Änderung der Richtung

Tabelle 2

Lösung	Schwingungen			Gleichspannung			Gesamt- differenz	Ver- schiebung cm	Korrektur cm	Korrektur- Verschieb. cm	Zeit τ 10^{-9} sec
	Fl. Licht	Spiegel	Diff.	Fl. Licht	Spiegel	Diff.					
Rhodamin B in Glycerin	39,1	44,0	4,9	42,9	44,0	+ 1,1	3,8	47,8	5	52,8	3,5
	40,6	44,0	3,4	45,1	44,0	- 1,1	4,5	56,7	5	61,7	4,1
	40,2	44,0	3,8	45,1	44,0	- 1,0	4,8	60,4	5	65,4	4,4
	41,1	44,0	2,9	45,8	44,0	- 1,8	4,7	59,2	5	64,2	4,3
	41,9	44,0	2,1	47,8	44,0	- 3,8	5,0	63,0	5	68,0	4,5
				46,0	44,0	- 2,0					
	40,1	44,0	3,9	45,2	44,0	- 1,2	5,1	64,2	5	69,2	4,6
				45,2		- 1,2					
	42,8	44,0	1,2	46,9	44,0	- 2,9	4,4	55,4	5	60,4	4,0
				47,6		- 3,6					
	42,6	44,0	1,4	46,9	44,0	- 2,9	4,6	58,0	5	63,0	4,2
				47,6		- 3,6					
	39,1	44,0	4,9	44,4	44,0	- 0,4	5,2	65,5	5	70,5	4,7
				44,3		- 0,3					
Rh. B in Wasser	42,6	44,0	1,4	46,6	44,0	- 2,6	3,9	49,2	5	54,2	3,6
				46,3		- 2,3					
	42,9	44,0	1,1	46,2	44,0	- 2,2	2,5	31,5	5	36,5	2,4
				44,6		- 0,6					
	42,9	44,0	1,1	46,4	44,0	- 2,4	2,7	34,0	5	39,0	2,6
Uranin in Glycerin	42,5	44,0	1,5	43,7	44,0	+ 0,3	1,7	21,4	5	26,4	1,8
				44,6		- 0,6					
	42,8	44,0	1,2	43,6	44,0	+ 0,4	1,2	15,1	5	20,1	1,3
				44,3		- 0,3					
	41,8	44,0	2,2	43,8	44,0	+ 0,2	2,1	26,5	5	31,5	2,1
Ur. in Wasser	42,2	44,0	1,8	44,0	44,0	0,0	1,9	23,9	5	28,9	1,9
				44,2		- 0,2					
	42,5	44,0	1,5	43,9		+ 0,1	1,4	17,6	5	22,6	1,5
	39,8	44,0	4,2	44,4	44,0	- 0,4	4,6	58,0	5	63,0	4,2
	40,0	44,0	4,0	42,9	44,0	+ 1,1	2,5	31,5	5	36,5	2,4
				42,2		+ 1,8					
	41,1	44,0	2,9	44,0	44,0	0,0	2,8	35,3	5	40,3	2,7
Ur. in Wasser	40,3	44,0	3,7	42,5	44,0	+ 1,5	2,2	27,7	5	32,7	2,2
	39,9	44,0	4,1	42,5	44,0	+ 1,5	2,6	32,8	5	37,8	2,5
	39,1	44,0	4,9	41,8	44,0	+ 2,2	2,7	34,0	5	39,0	2,6
	40,6	44,0	3,4	42,4	44,0	+ 1,6	2,2	27,7	5	32,7	2,2
Ur. in Wasser				43,2		+ 0,8					
				43,2		+ 0,8					

der zwei Lichtbündel, die vom Kalkspat K in das Nikol N_3 hineingingen. Diese zwei Bündel wurden dann von der Austrittsblende des Nikols N_3 verschieden stark durchgelassen. Das Auge empfand dann die Bilder zueinander verschieden hell,

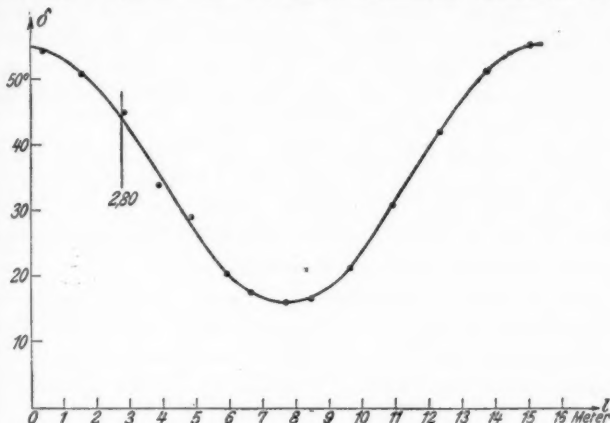


Fig. 17

je nach der Lage des Bogenkraters. Wenn man sofort vor und nach jeder Meßreihe mit Schwingungen Meßreihen mit Gleichspannung macht, wird dieser Fehler zum guten Teil beseitigt.

Es wurden auf diese Weise Messungen mit verschiedenen fluoreszierenden Lösungen durchgeführt.

Tabelle 3

Zeit 10^{-9} sec	Bemerkungen	Nr.	Zeit 10^{-9} sec	Bemerkungen	Nr.
Rhodamin "B"					
in Glycerin					
3,5	Mittlere Konzentr.	1	1,8	Große Konzentr.	14
4,1	" "	2	1,3	" "	15
4,4	" "	3	2,1	$\frac{1}{100}$ " "	16
4,3	" "	4	1,9	$\frac{1}{10000}$ " "	17
4,5	20—30 mal verdünnt	5	1,5	" "	18
4,6	" "	6			
4,0	Zimmertemperatur	7	4,2	—	19
4,2	$\sim 120^\circ$ Temperatur	8	2,4	—	20
4,7	—	9	2,7	—	21
Rh B in					
Wasser					
3,6	—	10	2,2	—	22
2,4	—	11	2,5	—	23
2,6	—	12	2,6	—	24
2,5	—	13	2,2	—	25

Tab. 2 gibt in den ersten Spalten die schon auf gleiche Amplitude gebrachten gemessenen Drehwinkel für Fluoreszenzlicht und mit dem Spiegel *S*. Die dritte Spalte gibt die Differenz der beiden ersten an. Die drei folgenden dasselbe für Gleichspannung. Spalte 7 enthält die Differenz der beiden vorherigen Differenzen. Dieser Differenz entspricht dann an Hand der empirischen Spiegelkurve der Fig. 17 eine Verschiebung des Spiegels (der sich von dem Trog 2,80 m entfernt befand) um die in der Spalte 8 angegebenen Beträge.

Da der Spiegel sich etwas hinter dem Troge *T* befand und, da die Luftwege des Lichtes für beide nicht identisch waren, muß noch eine kleine Korrektion addiert werden (Spalte 9). Spalten 10 und 11 geben dann die endgültige Verschiebung und die entsprechenden mittleren Abklingungszeiten τ an.

Eine Reduktion auf gleiche Wellenlänge war hier nicht notwendig wegen der Kleinheit der anzubringenden Korrekturen.

Es wurden natürlich auch Blindversuche gemacht, indem man an Stelle des Troges *T* einen kleinen Spiegel stellte, und sonst alles andere unverändert gelassen wurde. Die mit *T* und *S* gemessenen Drehwinkel zeigten dann Abweichungen, die kleiner waren als 0,6°.

Tab. 3 gibt eine Übersicht über die erzielten Ergebnisse und die Bedingungen, unter denen die einzelnen Zahlen gemessen wurden.

Diskussion der Ergebnisse

Es wurde nach einem Einfluß der Konzentration auf die Abklingungszeit bei Rhodamin- und bei Uraninlösungen gesucht. Dieser Einfluß, wenn er existiert, scheint klein zu sein. Aus den Messungen ist er nicht bemerkbar. Es wurde dann versucht, ob der Wert der Abklingungszeit von der Temperatur der Lösung stark abhängig war. Dazu wurde mit einer Lösung von Rhodamin B in Glyzerin zunächst bei Zimmertemperatur eine Meßreihe vorgenommen, dann die Lösung mit dem Bunsenbrenner erwärmt und eine neue Meßreihe gemacht. Die Ergebnisse sind in Zeilen 7 und 8 der Tab. 8 angegeben. Wie man sieht, scheint auch die Temperatur keinen wesentlichen Einfluß auf τ zu haben.

Dagegen scheint das Lösungsmittel von Bedeutung für die Abklingungszeit zu sein. Bei Rhodamin B ergeben sich deut-

lich kleinere Zahlen in Wasser als in Glycerin. Derselbe Einfluß ist für Uranin nicht zu erkennen.

Die hier gefundenen Abklingungszeiten sind auffallend klein. Man muß sich daran erinnern, daß die Fluoreszenz-abklingungszeiten von Gasen, die bis jetzt gemessen worden sind, von der Größenordnung 10^{-8} oder sogar 10^{-7} sind.

Andererseits hat Gottling, wie am Anfang erwähnt, mit der Anordnung von Abraham und Lemoine für Rhodamin in Glycerin eine Verzögerungszeit $\tau = 2,11 \pm 0,14 \cdot 10^{-8}$ Sek. gemessen. Ich bekomme dagegen für dieselbe Lösung im Mittel $4,3 \pm 0,3 \cdot 10^{-9}$ Sek., also einen Wert, der fünfmal kleiner ist als der von Gottling angegebene. Diese Differenz kann durch die von Gottling und mir angegebenen Fehlergrenzen nicht überbrückt werden.

Gottling spricht aber in seiner Arbeit nirgends von einem Farbfilter. Es liegt nahe anzunehmen, daß er keinen benutzt hat. Wir haben andererseits in Tab. 2 gesehen, daß auch wenn ein passender Farbfilter benutzt wird, die Farbenkorrektion keineswegs zu vernachlässigen ist. Wenn man überhaupt keinen Farbfilter verwendet, werden die wegen der starken Abhängigkeit der Kerrkonstante von der Farbe des Lichtes entstandenen Fehler bedeutend größer als der zu messende Wert. Dieser Fehler beeinflußt das Ergebnis in dem Sinne, daß zu große Abklingungszeiten vorgetäuscht werden.

Sollte die Differenz der von beiden Verfassern gefundenen Zeiten trotzdem reell sein, so könnte sie nur so gedeutet werden, daß Gottling die Fluoreszenz unmittelbar mit dem Lichte eines elektrischen Funkens angeregt hat, also vornehmlich mit kurzwelligem Lichte, dagegen meine Apparatur ultraviolett undurchlässig war, so daß die Fluoreszenz nur mit sichtbarem Lichte erregt wurde. Es könnte nun so sein, daß bei Erregung der Fluoreszenz mit sichtbarem Lichte die atomaren Vorgänge anders wären, als wenn man mit ultravioletttem Lichte erregt. Indizien dafür liegen in den Ergebnissen einer Arbeit von W. L. Lewschin¹⁾ vor, wonach der Polarisationsgrad des Fluoreszenzlichtes von mit linear polarisiertem Lichte erregten Rhodamin B-Lösungen von der Farbe des erregenden Lichtes abhängig ist. Lewschin²⁾ hat selber dies dahin gedeutet, daß

1) Zeitschr. f. Phys. **26**, S. 274. 1924.

2) Zeitschr. f. Phys. **32**, S. 314. 1925.

die mittlere Abklingungszeit von der Farbe des erregenden Lichtes abhängig sein soll.

Es wird versucht, um diese Frage zu klären, die Apparatur ultraviolettdurchlässig zu machen.

Zusammenfassung

1. Es wird gezeigt, daß man den Zahnradunterbrecher von Fizeau zur Messung der Lichtgeschwindigkeit mit Vorteil durch eine elektrooptische Anordnung ersetzen kann. Die Theorie der neuen Anordnung wird angegeben.

2. Die Folgerung der Maxwellschen Theorie, wonach die Länge der stehenden Wellen längs Lecherschen Drähten gleich der Wellenlänge im Dielektrikum ist, wird zum ersten Male geprüft.

3. Einige Beobachtungen über eine wirbelerzeugende Wirkung einer Gleichspannung auf die in der Kerrzelle befindliche Flüssigkeit werden angegeben.

4. Es werden Fluoreszenzabklingungszeiten von flüssigen Farbstofflösungen unter verschiedenen Bedingungen gemessen und von der Größenordnung 10^{-9} Sek. gefunden.

5. Die erzielten Ergebnisse werden mit dem von Gottling angegebenen fast zehnmal so großen Wert verglichen, und eine mögliche Ursache der Diskrepanz wird angegeben.

Hrn. Prof. Peter Pringsheim bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sein dauerndes Interesse und seine ständige Unterstützung zu besonderem Dank verpflichtet. — Hr. Prof. Kiebitz für manchen Ratschlag betreffend die elektrische Anordnung, und der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft für Physik für die Gewährung von Mitteln zur Anschaffung eines Teiles der nötigen Instrumente, gebührt auch mein Dank.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Juni 1926.

(Eingegangen 28. August 1926)

**4. Die Dielektrizitätskonstanten gutleitender
Elektrolytlösungen;
von H. Hellmann und H. Zahn**

(Zweiter Teil)

In diesen Annalen¹⁾ haben wir kürzlich ein neues Meßprinzip mitgeteilt und diskutiert, welches es ermöglicht, die Dielektrizitätskonstanten von gut leitenden Elektrolytlösungen zu bestimmen. Nachstehend soll nun die bisher vorwiegend benutzte Versuchsanordnung beschrieben und über damit erhaltene Ergebnisse berichtet werden.

Wie schon im ersten Teil²⁾ erwähnt wurde, ist die Genauigkeit, mit der Absolutwerte der Dielektrizitätskonstante erhalten werden können, noch nicht sehr befriedigend, wobei wir andererseits hervorheben wollen, daß unsere Methode bis jetzt die einzige ist, die bei so hohen Leitfähigkeiten überhaupt zu messen gestattet. Der Grund dafür, daß die theoretisch erreichbare Genauigkeit nicht erhalten wird, ist im wesentlichen der, daß man für die Zwecke der Rechnung mit einer idealisierten Anordnung arbeiten muß bzw. daß die praktisch notwendigen Abweichungen davon sich rechnerisch nicht streng genug erfassen lassen. Hierauf soll an geeigneter Stelle näher eingegangen werden. Wohl aber gewährt das Verfahren die Möglichkeit, vergleichende Messungen mit recht hoher Genauigkeit anzustellen. In dieser Mitteilung möchten wir daher auf diesen Punkt das Hauptgewicht legen, zugleich aber erwähnen, daß eine Verbesserung der Anordnung in dem Sinne, sie auch für Absolutmessungen noch geeigneter zu gestalten, uns nach unseren Erfahrungen nicht ausgeschlossen erscheint und daher auch fernerhin von uns angestrebt wird.

Des weiteren sei hier vorweg erwähnt, daß die hier mitgeteilten Ergebnisse hinsichtlich der erreichten Leitfähigkeits-

1) H. Hellmann u. H. Zahn, Ann. d. Phys. 80. S. 191. 1926.

2) a. a. O. S. 193.

werte noch etwas hinter den Grenzen¹⁾ zurückbleiben, welche die Betrachtungen unserer ersten Mitteilung erwarten lassen. Es war bisher nicht möglich, mit den uns zur Verfügung stehenden Senderöhren zu Wellenlängen unter 1 m Wellenlänge vorzudringen, wenigstens nicht, wenn dabei die für das Verfahren erforderliche Konstanz der Wellenlänge und Intensität der Schwingungen eingehalten wurde. So konnten wir nur Lösungen untersuchen, deren Leitvermögen kleiner als $4 \cdot 10^{-2}$ sein mußte und vorteilhaft unter $2 \cdot 10^{-2}$ blieb, wie dies aus der Fig. 1 und den Tab. 1 und 2 unserer ersten Mitteilung²⁾ deutlich hervorgeht. Auch nach dieser Richtung hin sind Versuche im Gange, durch Verwendung besonders konstruierter Röhren eine Erweiterung der Resultate nach besser leitenden Lösungen hin zu erzielen.

Versuchsanordnung

Die Versuchsanordnung war so gut wie möglich den Bedingungen angepaßt, die im ersten Teil unserer Arbeit in dem Absatze³⁾ „Theoretische Grundlagen der Methode“ behandelt sind. Ein Erregerkreis ungedämpfter Schwingungen induzierte in möglichst loser Koppelung auf ein Paralleldrachtsystem, das auf der einen Seite von einer reflektierenden Wand, auf der anderen durch einen Kondensator begrenzt war, der zur Aufnahme der zu untersuchenden Lösungen diente; er werde in der Folge abgekürzt als „Elektrolytkondensator“ bezeichnet. Das Paralleldrachtsystem induzierte seinerseits auf einen aperiodischen „Meßkreis“, der ein hochempfindliches, auf den Stromeffekt ansprechendes Hitzdrahtinstrument enthielt, dessen Ausschläge somit ein reziprokes Maß für das Dekrement des Paralleldrachtsystems lieferten, wenn letzteres auf Resonanz mit dem Erregerkreis gebracht war.

An Einzelheiten ist zu dem vorstehend Gesagten folgendes zu bemerken.

1. Der Erregerkreis war nach Barkhausen-Kurz⁴⁾ geschaltet, wobei meistens Schottische N-, gelegentlich auch L- und K-Senderöhren verwendet wurden. Die von uns benutzten Wellenlängen lagen zwischen 90 und 125 cm; zuletzt

1) a. a. O. S. 206.

2) a. a. O. S. 203 u. 204.

3) a. a. O. S. 194ff.

4) H. Barkhausen u. K. Kurz, Phys. Zeitschr. 21. S. 1. 1920.

wurde ausschließlich mit Wellen von 105—108 cm gearbeitet. Da über diese Schaltung und die dabei zu beachtenden Vorsichtsmaßregeln eine ausführliche Literatur¹⁾ vorliegt, so beschränken wir uns auf die Angabe, daß wir die besten Resultate hinsichtlich der Konstanz der Schwingungsfrequenz und Intensität erhielten, wenn wir die N-Röhren mit einer Heizstromstärke von 1,06—1,07 Amp. betrieben; die an das Gitter gelegte Spannung war + 150 Volt, die an den bei normalem Betrieb als Anode dienenden Zylinder — 50 Volt. Die Intensität des Gitterstromes betrug dabei etwa 32 Milliamp. Die gemachten Angaben sind Durchschnittswerte, da die günstigsten Bedingungen von Röhre zu Röhre etwas variieren. In einer Beziehung unterschied sich unsere Schaltung etwas von den bisher angegebenen, indem nicht, wie sonst üblich, freie Antennen an Gitter und „Anode“ gelegt waren, sondern eine geschlossene Schleife, wobei zur Trennung der angelegten Gleichspannungen kleine Blockkondensatoren von etwa 1000 cm eingeschaltet waren. Durch diese Anordnung war die Strahlung des Systems außerordentlich herabgesetzt, so daß nur eine sehr geringe direkte Einwirkung des Erregers auf den Meßkreis stattfand.

2. *Das Paralleldrahtsystem.* Folgende Forderungen sind bei der Ausgestaltung des Paralleldrahtsystems zu berücksichtigen, um den a. a. O. gestellten Voraussetzungen zu genügen. Das System muß auf der einen Seite so begrenzt²⁾ sein, daß dort totale Reflexion stattfindet, streng genommen durch eine unendlich ausgedehnte Wand aus gut leitendem Material; an dieser Stelle befindet sich also ein Bauch der magnetischen Feld- bzw. der elektrischen Stromstärke. Wird das System durch magnetische Kopplung erregt, so muß die Lage der Kopplungsschleife auch beim Abstimmen auf Resonanz unverändert gegen diesen Schwingungsbauch erhalten bleiben. Ist dabei das System auch auf der gegenüberliegenden Seite vollkommen leitend überbrückt, so daß seine Länge im Resonanzfall gleich der halben Wellenlänge wird, so ist der erste reflektierende Wand gegenüberliegende Bauch der

1) L. Bergmann, Ann. d. Phys. **67**, S. 29. 1922; E. W. B. Gill u. J. H. Morell, Phil. Mag. **44**, S. 161. 1922; Cl. Schäfer u. J. Merzkirch, Zeitschr. f. Phys. **13**, S. 176. 1923; A. Scheibe, Ann. d. Phys. **73**, S. 54. 1924; M. T. Grechowa, Zeitschr. f. Phys. **35**, S. 50. 1925.

2) a. a. O., S. 197.

elektrischen Stromstärke die geeignetste Stelle zum Ankoppeln des Meßkreises; auch wenn dessen Lage aus praktischen Gründen etwas dagegen verschoben sein kann, so darf sie doch beim Abstimmen des Systems relativ zu der Stelle dieses Bauches nicht geändert werden. Wird nun die zweite reflektierende Wand durch einen Elektrolytkondensator ersetzt, so daß man die Länge der Paralleldrähte vergrößern muß¹⁾, um wieder Resonanz zu erhalten, so müssen dabei doch die erste totalreflektierende Wand, die Erregerkopplungsschleife und die des Meß-

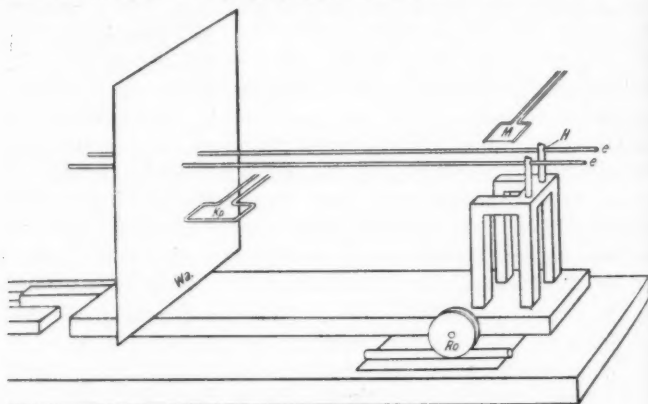


Fig. 2

kreises in ihrer Lage zueinander und zur stehenden Welle unverändert bleiben. Dieser Forderung wurde durch die in Fig. 2²⁾ dargestellte Anordnung des Systems zu entsprechen gesucht.

Ein starkes Grundbrett aus furniertem Hartholz trägt zwei Laufschienen, auf denen ein zweites, gleichartig hergerichtetes Brett auf zwei Rollen *Ro* als Schlitten verschiebbar ist. Der dritte Stützpunkt dieses Schlittens, der zugleich als Angriffspunkt für dessen Bewegung dient, ruht auf einem Messingvierkant, der auf einer Präzisions Schlittenführung befestigt ist, die durch eine nicht eingezeichnete Mikrometerschraube fein verstellt werden kann. Mit der Grundplatte der Anordnung durch ein — gleichfalls nicht eingezeichnetes —

1) a. a. O., S. 211.

2) Die Bezifferung der Figuren, Tabellen und Gleichungen dieser Abhandlung ist fortlaufend mit denen der ersten Arbeit erfolgt.

Holzgestell fest verbunden ist eine quadratische Platte von 30 cm Kantenlänge aus 1,5 mm starkem Kupferblech, welche die total reflektierende Wand Wa bildet. Diese Platte wird in zwei Löchern, welche so eng sind, daß die Drähte sich mit loser Reibung verschieben lassen, von dem Paralleldrahtsystem durchsetzt, welches andererseits auf zwei Hartgummisäulen H und durch diese und ein Holzgerüst auf dem Schlitten, wie ersichtlich, befestigt ist. Durch Kp ist die Kopplungsschleife des Erregers, durch M die des Meßkreises angedeutet; der zu untersuchende Elektrolytkondensator ist an den freien Enden e des Drahtsystems anzusetzen. Wa , Kp und M stehen also fest im Raume, während die Länge des Paralleldrahtsystems durch Verschieben des Schlittens geändert werden kann.

Da die Kupferplatte Wa eine vollkommen widerstandslose Überbrückung der Paralleldrähte bilden soll, so muß sie einen einwandfreien Kontakt mit diesen besitzen. Zu diesem Zweck war auf ihrer Rückseite eine eiserne Querleiste aufgeschraubt, auf welcher die hindurchgeführten Drähte auflagen. Unmittelbar hinter jeder Durchtrittsstelle war ein Quecksilbernafp eingelassen, so daß der Quecksilbermeniskus bis in etwa die halbe Höhe der Durchtrittsöffnung reichte. Die so hergerichtete Wand erfüllte ihre Bestimmung jedenfalls sehr weitgehend, wie aus der Güte der Abschirmung zu ersehen war; Änderungen, die auf der Rückseite vorgenommen wurden, wie das Auflegen einer Brücke auf die überstehenden Drahtenden oder ein Verkürzen derselben übten keinen erkennbaren Einfluß auf die im Meßkreis nachgewiesene Schwingungsintensität aus.

Bei der in dieser Abhandlung beschriebenen Anordnung war der Achsenabstand der durch Ziehen gut gestreckten kupfernen Paralleldrähte $a=25$ mm, der Drahtradius $\rho=3$ mm. Hieraus bestimmt sich die Kapazität der Längeneinheit der Doppelleitung zu $K=0,089$ cm¹), die Induktivität zu 11,92 cm und die bei den Berechnungen vorkommende Apparatkonstante α zu 70,6 \mathcal{C} , wo \mathcal{C} die Kapazität des ungefüllten Elektrolytkondensators bedeutet.

Die im vorstehenden skizzierte Apparatur soll so gut wie möglich den bei der Ableitung unserer Beziehungen (5), (6) und (7) zugrunde gelegten Verhältnissen entsprechen, um

1) Nach der Gleichung $K = \frac{1}{4} \ln a/\rho$; in unserer ersten Abhandlung fehlt infolge eines Druckfehlers der Faktor $\frac{1}{4}$.

Absolutmessungen der Dielektrizitätskonstanten leitender Lösungen zu gestatten. Will man nur vergleichende Messungen anstellen, so erhält man eine bequemer zu bedienende Anordnung, wenn man die Abstimmung des Systems statt durch Längenänderung durch Variation eines Kondensators¹⁾ vornimmt, der an Stelle der totalreflektierenden Wand dem Elektrolytkondensator gegenübergestellt wird. Quantitative Ergebnisse kann sie aber nur liefern nach vorausgegangener Eichung mit leitenden Lösungen bekannter und beliebig variabler Dielektrizitätskonstante. Mit einer solchen Apparatur waren unsere ersten orientierenden Versuche angestellt.²⁾

3. *Der Meßkreis.* Von diesem muß verlangt werden, daß er dem Paralleldrahtsystem möglichst wenig Energie entzieht, um nicht dessen Dekrement merklich zu vergrößern; ferner muß er aperiodisch sein, um die Dekrementsbeeinflussung unabhängig von der Einstellung des Systems zu halten. Die schon hierin enthaltene Forderung eines empfindlichen Meßinstrumentes in dem Kreis wird noch dadurch verstärkt, daß die Kopplung zwischen Erreger und Paralleldrahtsystem sehr lose sein muß. Den zu stellenden Empfindlichkeitsansprüchen genügt zwar sehr gut ein Kristalldetektor in Verbindung mit einem empfindlichen Spiegelgalvanometer, der durch eine kleine Schleife an das Paralleldrahtsystem gekoppelt ist; als wesentlicher Nachteil für seine Verwendung kommt in Betracht, daß die Empfindlichkeit nicht längere Zeit konstant bleibt sowie daß der entstehende Galvanometerausschlag im allgemeinen eine komplizierte Funktion der Schwingungsamplitude ist. Ein Ersatz des Detektors durch die uns bekannten Ausführungsformen von Vakuumthermoelementen war nicht möglich, da deren Empfindlichkeit viel zu gering ist, auch läßt sich infolge ihres verhältnismäßig kleinen Widerstandes die Bedingung der Aperiodizität des Meßkreises nicht hinreichend erfüllen. Am besten bewährte sich die Verwendung eines Hitzdrahtinstrumentes nach dem Bolometerprinzip; eine in einem evakuierten Glasrohr befestigte Drahtschleife — Windungsfläche etwa

1) Als hierfür geeignete Kondensatorform empfiehlt sich die von Herweg (Zeitschr. f. Phys. 3. S. 41. 1920) angegebene, die auch von Walden, Ulich u. Werner (Zeitschr. f. Phys. Chem. 115. S. 186. 1925) verwendet worden ist.

2) H. Hellmann u. H. Zahn, Phys. Zeitschr. 26. S. 680. 1925.

3,5 qcm — war zum Teil aus feinem Wollastondraht¹⁾ gebildet. Dieser war mit Silber an die Platinhaltedrähte gelötet, so daß das Gefäß vor dem Abschmelzen von der Pumpe sehr stark erhitzt werden konnte. Bei Innehaltung des für die Empfindlichkeit günstigsten Heizstromes war diese nicht wesentlich geringer als die eines normalen Kristalldetektors, doch wurde bei den Messungen der besseren Konstanz zuliebe nicht mit der maximal erreichbaren gearbeitet. Um das gewöhnlich benutzte Instrument zu kennzeichnen, mögen folgende Angaben dienen. Der normale Belastungsstrom des Wollastondrahtes war etwa 2 Milliamp., sein Widerstand dabei rund 100 Ohm. Eine Änderung dieser Stromstärke um $\frac{1}{2}$ Promille bewirkte bei voller Empfindlichkeit des Brückengalvanometers — (1 mm Ausschlag = $2,1 \cdot 10^{-9}$ Amp. bzw. = $1,9 \cdot 10^{-7}$ Volt) — einen Ausschlag von 85 mm. Bei dieser Belastung bestand strenge Proportionalität zwischen dem übergelagerten Stromeffekt und dem Galvanometerausschlag. Die Meßschleife war unmittelbar durch verdrehte Zuführungsdrähte an die Brückenordnung angeschlossen; die Kapazität dieses Doppeldrahtes genügte vollkommen zum Ausgleich der in der Schleife induzierten Schwingungen, so daß sich die Einschaltung eines besonderen Parallelkondensators erübrigte. Zu bemerken ist noch, daß die Trägheit des Instrumentes so gering war, daß sie neben der Einstellungsdauer des im aperiodischen Grenzzustand verwendeten Galvanometers von 12 Sek. nicht merklich in Betracht kam. Gegen Luftzug war das Instrument durch eine Wattepackung geschützt. Da die Versuche, auch im Hinblick auf die Temperaturkonstanz der Lösungen in einem gegen Norden im Keller-geschoß des Instituts gelegenen Raum ausgeführt wurden, so änderte sich die Ruhelage des Galvanometers nur sehr langsam und stetig, so daß das Messen mit dem Bolometer trotz der verhältnismäßig hohen Empfindlichkeit keine wesentlichen Schwierigkeiten mit sich brachte.

4. *Aufstellung der Apparatur.* Bei der Aufstellung der Apparatur war sorgfältig darauf geachtet, daß gegenseitige Beeinflussung der Systeme Erreger, Paralleldrahtanordnung, Meßkreis außer an den Kopplungsstellen möglichst vermieden war, was durch geeignete gegenseitige Lagerung sowie durch

1) Durchmesser des Wollastondrahtes 5μ ; bei Drähten von 3μ war die Nullpunktskonstanz weniger gut.

passende Führung der Zuleitungsdrähte erreicht war. Ablesung der Galvanometerausschläge sowie Betätigung der Resonanzeinstellung erfolgte von genügend großem Abstand von den Systemen aus, wobei passend aufgestellte große Metallschirme zur Abschirmung kapazitiver Einwirkungen beitrugen.

Einzelheiten über die Vornahme der Messungen; Fehlerquellen und Korrekturen

Die im nachstehenden Kapitel behandelten Punkte betreffen im wesentlichen das Problem, die Dielektrizitätskonstanten leitender Substanzen dem Absolutwerte nach zu messen, dessen befriedigende Lösung nur davon abhängt, wie genau der Einfluß der unvermeidlichen Abweichungen von den getroffenen rechnerischen Vereinfachungen der Aufgabe erfaßt werden kann.

Im ersten Teil unserer Arbeit haben wir Beziehungen angegeben, aus denen die Abhängigkeit des Dekrements bzw. des damit verknüpften Galvanometerausschlages im Resonanzfall von der Leitfähigkeit und der Dielektrizitätskonstante der Lösung zu entnehmen ist. Wir haben ferner zwei Wege angedeutet, um den Absolutwert der Dielektrizitätskonstante zu ermitteln, einmal aus der Bestimmung derjenigen Leitfähigkeit, bei welcher bei gegebener Wellenlänge der Galvanometerausschlag einen Minimalwert annimmt; ferner einen zweiten, bei dem der Elektrolytkondensator bezüglich seiner dämpfenden Wirkung verglichen wird mit einem anderen berechenbaren Endwiderstand geeigneter Größe. Es ist schon dort gezeigt worden, daß das erstgenannte Verfahren eigentlich nur für Orientierungszwecke genügen kann; es soll daher hier zunächst nicht weiter betrachtet werden.¹⁾

Die Anwendung unserer Formeln erfordert die Kenntnis der auf S. 199 definierten Größen α , β , γ^2 ; weiterhin des Dämpfungsfaktors κ sowie bei Benutzung von Vergleichswiderständen die ihres Widerstandes R' und ihrer Induktivität L' ; ferner ist zu untersuchen, wie weit die auf S. 195 gemachten

1) Wir werden uns seiner an einer späteren Stelle dieser Abhandlung bedienen, da es wenigstens vorläufig noch der anderen Methode überlegen ist.

2) Die dort noch aufgeführte Größe δ übt einen so außerordentlich kleinen Einfluß auf das Resultat aus, daß sie praktisch außer acht gelassen werden kann.

Vereinfachungen zulässig sind bzw. welche Korrekturen dadurch gegebenenfalls nötig werden.

1. *Ermittelung der Größe α .* $\alpha = 2\pi \mathcal{C}/K$ stellt sich dar als das Verhältnis der Kapazität \mathcal{C} des ungefüllten Elektrolytkondensators zu der eines Zentimeters des Paralleldrahtsystems, die wir vorstehend zu $K = 0,089$ cm bzw. $= 9,88 \cdot 10^{-14}$ Farad angegeben haben. Hierbei wird K leicht genau bestimmt, denn da es nur von $\log a/\varrho$ abhängt, gehen Fehler von a/ϱ bei dem getroffenen Verhältnis $a : \varrho = 16,7$ nur mit dem 3. Teil ihres Betrages in den Wert von K ein. Auf die Größe von α und damit auch auf die zu messende Dielektrizitätskonstante sollten sie prinzipiell überhaupt keinen Einfluß ausüben, da α selbst direkt bestimmt wird. Denn es gestaltet sich die Messung von α im Anschluß an die Betrachtung von S. 211 unserer ersten Abhandlung so, daß zunächst das Paralleldrahtsystem durch eine zweite totalreflektierende Wand an Stelle des Kondensators überbrückt und auf diese Weise die halbe Wellenlänge ermittelt wird. Ersetzt man nun die Plattenbrücke durch den mit einer nichtleitenden Flüssigkeit bekannter Dielektrizitätskonstante gefüllten Kondensator und bestimmt die Drahtverlängerung l , bei der wieder Resonanz auftritt, so erhält man α aus der für Nichtleiter vereinfachten Gleichung¹⁾ (8)

$$\operatorname{tg} \frac{4\pi l}{\lambda} = \frac{2\alpha\beta}{(\alpha\beta)^2 - 1}.$$

Da in unseren früher gegebenen Formeln \mathcal{C} und K nicht getrennt, sondern nur in α vorkommen, sollte diese Bestimmung genügen. Indessen zeigt sich bei der Anwendung mehrerer Flüssigkeiten verschiedener Dielektrizitätskonstante, etwa von destilliertem Wasser, Aceton, Wasser-Aceton- sowie Aceton-Benzolgemischen, daß α nicht konstant gefunden wird. Dies ist auch nicht zu erwarten, da die Kapazität des Kondensators sich zusammensetzen muß aus einem der Dielektrizitätskonstante proportionalen Anteil $\varepsilon \mathcal{C}$ und einer konstanten Zusatzkapazität \mathcal{C}_0 , welche ein Maß für die außerhalb der Flüssigkeit verlaufenden Kraftlinien ist. Man benötigt also doch die Kenntnis der Größe K zwecks Ermittlung der hier vorzunehmenden Korrektur, wofür sie als absolut genau bestimmt angesehen werden kann.

1) Vgl. hierzu auch P. Drude, Wied. Ann. 61. S. 479. 1897.

Bezüglich der günstigsten Versuchsbedingungen, um nach dem vorstehend angedeuteten Verfahren α mit Hilfe der Gl. (8) zu bestimmen, verweisen wir auf die zitierte Arbeit von Drude¹⁾, wo diese Fragen ausführlich diskutiert sind; wir bemerken noch dazu, daß man bei der großen Resonanzschärfe, welche die Verwendung ungedämpfter Schwingungen mit sich bringt, diese Bedingungen nicht sehr ängstlich einzuhalten braucht, um selbst noch verhältnismäßig große Kapazitäten mit der Genauigkeit von 2–3 Proz., aus der Einstellschärfe berechnet, zu messen. Eine schwer zu bewertende Unsicherheit kommt jedoch durch den Umstand herein, daß man auf die Benützung von Eichflüssigkeiten angewiesen ist, wobei sich der auch von Walden²⁾, Ulich und Werner betonte Mangel an Standardflüssigkeiten hinreichend genau bekannter Dielektrizitätskonstanten bemerkbar macht. Für unsere Zwecke allerdings dürften vorläufig die von Drude für die vorstehend genannten Mischungen gegebenen Tabellen noch vollkommen genügen.

Zu den Messungen, über welche wir in dieser Arbeit berichten, sind zwei Kondensatoren verwendet worden, von denen der größere, im Anschluß an unser Beobachtungsjournal in der Folge als Kondensator IV, der kleinere als Kondensator II bezeichnet werde. Für Kondensator IV wurde gefunden

$$\mathcal{C} = 0,59_6 \text{ cm}, \quad \mathcal{C}_0 = 0,32 \text{ cm},$$

für Kondensator II entsprechend

$$\mathcal{C} = 0,12_1 \text{ cm}, \quad \mathcal{C}_0 = 0,24 \text{ cm}.$$

Wenngleich selbst bei dem kleineren Kondensator bei der Untersuchung wäßriger Lösungen mit $\varepsilon = 80$ die Zusatzkapazität \mathcal{C}_0 nur etwa den vierzigsten Teil von $\varepsilon \mathcal{C}$ beträgt, so sieht man doch, daß die auf S. 195 gemachte vereinfachende Annahme (1), wonach die elektrischen Kraftlinien mit den Strömungslinien zusammenfallen sollen, nicht als hinreichend erfüllt angesehen werden kann. Diesem Umstande läßt sich leicht dadurch Rechnung tragen, daß man die Gleichung für den komplexen

1) Drude, a. a. O., S. 486ff. Streng genommen kann die Zusatzkapazität \mathcal{C}_0 nicht konstant sein, sondern muß wegen der Brechung der Kraftlinien von dem Verhältnis der Dielektrizitätskonstante der Kondensatorflüssigkeit zu der der Umgebung abhängen. Solange jedoch die erstere sehr viel größer ist, kann man \mathcal{C}_0 als konstant ansehen.

2) P. Walden, H. Ulich u. O. Werner, Zeitschr. f. Phys. Chem. 115. S. 193. 1925.

Überbrückungswiderstand des Kondensators (1. Abhandl. S. 199) jetzt schreibt

$$1/R = 2\pi(2\sigma\mathfrak{C} + ic\,1,11 \cdot 10^{-12}(\varepsilon\mathfrak{C} + \mathfrak{C}_0/\lambda))$$

Denn im ersten Glied, in dem \mathfrak{C} mit σ multipliziert erscheint, spielt es nur die Rolle der reziproken Widerstandskapazität; es wird also die Gültigkeit der Annahme (1) auf den durch die Flüssigkeit beeinflussten Kapazitätsanteil beschränkt. Man sieht, daß man so statt der wahren Dielektrizitätskonstante der Lösung ε eine scheinbare $\varepsilon' = \varepsilon + \mathfrak{C}_0/\mathfrak{C}$ bestimmt, wobei die Einfachheit der Formeln gewahrt bleibt. Die Korrektur ist um so geringer, je kleiner die Kraftlinienstreuung außerhalb der Flüssigkeit ist.¹⁾

Bei dieser Gelegenheit möge die Frage der günstigsten Kondensatorform etwas näher betrachtet werden, wobei es sich natürlich nur um die praktisch realisierbaren handeln kann. Die von Walden, Ulich und Werner für die Untersuchung wäßriger Lösungen angegebene Form²⁾ ist für unsere Zwecke nicht vorteilhaft. Denn abgesehen von der Unsicherheit, welche durch das nicht vollständige Eintauchen der „Elektroden“ und der damit verbundenen Möglichkeit verschiedener Benetzung verbunden ist, kann man bei dieser Form nicht erwarten, daß das Korrektionsglied $\mathfrak{C}_0/\mathfrak{C}$ besonders klein wird. Da man bei der Dekrementsmethode nicht in gleichem Maße an die Verwendung extrem kleiner Kondensatoren ge-

1) In Anbetracht der Wichtigkeit, welche die genaue Kenntnis von ε bzw. \mathfrak{C} für die Absolutmessung der Dielektrizitätskonstante nach unserer Methode besitzt, haben wir versucht, \mathfrak{C} zur Kontrolle noch auf andere Weise zu bestimmen. Die scheinbar naheliegende Methode, die Kapazität der leeren Kondensatoren mit wesentlich längeren Wellen als Zusatzkapazität mittels des so außerordentlich empfindlichen Überlagerungsverfahrens zu ermitteln, ist unzulässig, da dabei der Einfluß der Umgebung — Zuführungsdrähte usw. — prinzipiell ein ganz anderer gewesen wäre. Das bekannte und für unsere Zwecke an sich einwandfreie Verfahren, \mathfrak{C} durch Widerstandsmessung des mit einer Flüssigkeit bekannten Leitvermögens gefüllten Kondensators zu bestimmen, ließ sich bei diesen kleinen Gefäßen nicht mit der erforderlichen Genauigkeit ausführen. Auch der Versuch, in dieser Weise mit ganz kurzen Gleichstromstößen durch sehr schlecht leitende Flüssigkeiten zu messen, mißlang wegen der sehr schnell einsetzenden Temperatursteigerung der letzteren.

2) P. Walden, H. Ulich und O. Werner, Zeitschr. f. Phys. Chem. 116. S. 275. 1925.

bunden ist wie bei der Resonanzmethode, so glaubten wir zunächst mit der von Drude ursprünglich angegebenen Form trotz der dagegen bestehenden Bedenken¹⁾ auskommen zu können, wenn wir nur deren Kapazität durch Verwendung verhältnismäßig großer Platten bei kleinem Abstände zu einer möglichst geschlossenen gestalteten (Fig. 3a). Bei Lösungen mit geringem Leitvermögen bis etwa zu dem Wert des Minimumleitvermögens hatten wir insofern Erfolg damit, als wir Unterschiede der Dielektrizitätskonstante bei verschiedenen gleichleitenden Lösungen qualitativ nachweisen konnten. Jedoch ergab sich bei solchen mit höherem Leitvermögen eine eigentümliche Erscheinung. Während nach Überschreiten der

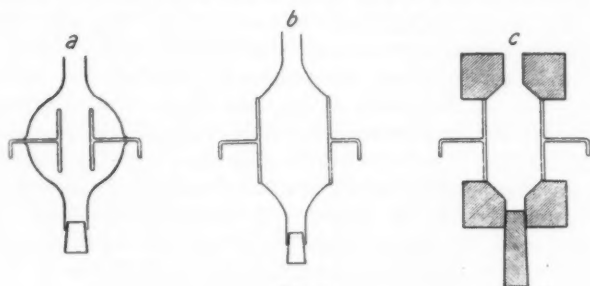


Fig. 3

Minimumsleitfähigkeit, wonach der Kondensator immer mehr als ein Ohmscher Widerstand wirkt, ein fortgesetztes Anwachsen des Galvanometerausschlages bis zu dem durch die Systemdämpfung bedingten Grenzwert zu erwarten war, selbst wenn die Dielektrizitätskonstante dabei stark abgenommen hätte — vgl. hierzu Fig. 1 der ersten Arbeit und die Bemerkung auf S. 207, Zeile 2 von oben — trat in Wirklichkeit ein erneutes Abfallen des Ausschlages ein, das bei Verwendung von Kondensatoren großer Kapazität besonders deutlich war (Fig. 4). Wahrscheinlich ist diese Dämpfungszunahme bedingt durch Wirbelstromverluste in der leitenden Umgebung der in der Flüssigkeit befindlichen Zuführungsdrähte. Jedenfalls verschwand diese Erscheinung, es wurde der zu erwartende Kurvenverlauf erhalten, als wir zu der Kondensatorform 3b übergingen, bei der die auf ein ringförmiges Glasgehäuse aufgeschmolzenen

1) W. Nernst, Zeitschr. f. Phys. Chem. 14, S. 633. 1894.

Platinbleche jetzt die Flüssigkeit begrenzen. Da mehrere Kondensatoren verschiedener Größe untersucht werden sollten und die Herstellung der Kondensatorform 3b recht schwierig war, gingen wir, zunächst aus rein technischen Gründen, zu der leicht anzufertigenden Ausführung 3c über. Ein durchbohrter Hartgummizylinder ist durch die gut passenden, auf der Flüssigkeitsseite mit Platinblech überzogenen Kondensatorplatten aus 1 mm starkem Messingblech verschlossen, die Abdichtung durch Wachs-Kolophoniumkitt erreicht. Die innere Ausbohrung ist durch Ausdrehen etwas erweitert, damit die an den Rändern

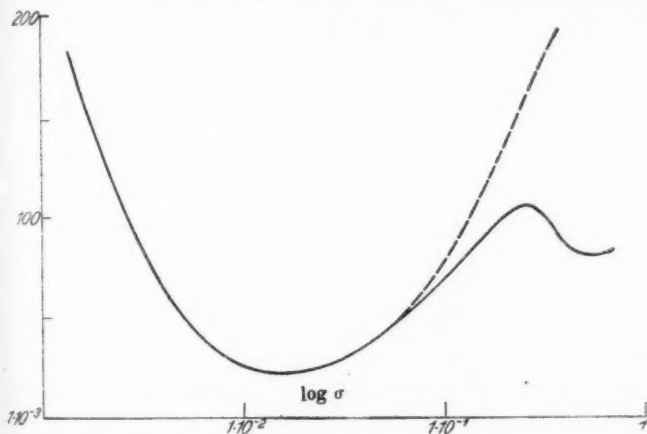


Fig. 4

dichter austretenden Kraftlinien möglichst innerhalb der Flüssigkeit verlaufen. Auch mit diesen Kondensatoren wurde der normale Kurvenverlauf erhalten, außerdem aber konstatierten wir, daß bezogen auf gleiche Kapazität die Kondensatoren mit Hartgummigehäuse einen erheblich größeren Galvanometerausschlag lieferten als die mit Glasgefäß unter gleichen Versuchsbedingungen. Es mußte daher neben dem Energieverlust in der leitenden Lösung ein dielektrischer in den Gehäuseteilen stattfinden, der bei Glas, in Übereinstimmung mit den Erfahrungen auf diesem Gebiete, bedeutend höher als bei Hartgummi war.

Zur Berücksichtigung dieses Verlustes, der, wenn auch bei Hartgummi klein, für die Dekrementsmethode doch in Be-

tracht kommt und zwar besonders bei sehr schlecht leitenden Lösungen, wo die Verluste in der Flüssigkeit gering werden, muß daher eine Korrektion ermittelt werden, die in den Formeln als zusätzliche Leitfähigkeit auftritt. Um diese Zusatzleitfähigkeit σ_0 zu bestimmen, beachten wir, daß beim Vorhandensein einer Systemdämpfung außerhalb des Elektrolytkondensators, die durch den Dämpfungsfaktor κ charakterisiert ist, der Galvanometerausschlag bei Einfüllen einer absolut nichtleitenden Flüssigkeit in den Kondensator unabhängig von dessen Größe und der Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit einen maximalen Grenzwert erreicht, der nur durch den Betrag von κ bestimmt ist. Es folgt dies aus unseren Formeln und ist unmittelbar aus unseren Tab. 1 und 2 auf S. 203 zu ersehen. In Wirklichkeit aber ergeben sich Differenzen in den Ausschlägen beim Einfüllen verschiedener nichtleitender Flüssigkeiten, wie Wasser, Aceton und anderen, die größer sind, als daß sie sich aus den geringen Leitfähigkeitsresten erklären lassen und daher zwanglos auf die zweifellos vorhandenen dielektrischen Verluste zurückgeführt werden können. Kombiniert man daher Messungen an sehr verdünnten Lösungen bekannten kleinen Leitvermögens, deren Dielektrizitätskonstante praktisch nicht von der des Lösungsmittels abweicht, mit solchen an verschiedenen Isolatoren, so kann man dadurch die Zusatzleitfähigkeit¹⁾ für jeden Kondensator bestimmen. Diese variiert bei verschiedenen Kondensatoren, je nachdem mehr oder weniger Kraftlinien außerhalb der Flüssigkeit verlaufen; bei den schließlich allein verwendeten Kondensatoren mit Hartgummigehäuse lag sie zwischen 3 und $4 \cdot 10^{-4}$.

Es bleibt schließlich noch die Befestigung der Kondensatoren an das Paralleldrahtsystem zu erwähnen. Die freien Enden der Paralleldrähte waren rechtwinklig umgebogen und trugen kleine Bohrungen, die als Quecksilbernäpfe dienten und in welche die Kondensatoren eingehängt wurden. Die kleinen in Fig. 3 dargestellten Aufhängehäkchen waren dabei so kurz wie möglich bemessen, so daß die umgebogenen Enden der Paralleldrähte bis hart an die Kondensatorplatten heranreichten.

1) Für einen Glaskondensator der Form 3b hatten sich folgende Konstanten ergeben: $\mathcal{C} = 0,19$; $\mathcal{C}_0 = 0,90$; $\mathcal{C}_0/\mathcal{C} = 4,6$; $\sigma_0 = 5 \cdot 10^{-4}$. Er erwies sich daher in jeder Beziehung ungünstiger als die Kondensatoren mit Hartgummigehäusen.

Störende Übergangswiderstände waren nicht vorhanden, was die sehr gute Konstanz der Ausschläge bei wiederholtem Ein- und Aushängen erkennen ließ.

2. Die Größen β und γ . $\beta = \epsilon'/\lambda$ erscheint in unseren Formeln als die zu ermittelnde Größe; über die erforderliche Messung der Wellenlänge ist außer dem schon Gesagten nur zu bemerken, daß λ die am genauesten zu bestimmende Größe ist und ohne Schwierigkeiten auf etwa 2 Promille erhalten wird.

Was $\gamma = 60 (\sigma + \sigma_0)$ betrifft, so ist, wenn man die Leitfähigkeit bei den verwendeten hohen Frequenzen als die gleiche annimmt, die man nach dem Kohlrauschschen Verfahren mißt, die Ermittlung einfach und genau. Die Unsicherheit, mit der σ_0 behaftet ist, macht sich nur bei der Untersuchung schlechtleitender Lösungen stärker bemerkbar. Gewisse Schwierigkeiten sind dadurch bedingt, daß es wegen nicht zu berücksichtigender Störungen nicht möglich ist, bei den Messungen die Temperatur der Lösungen durch Bäder konstant zu halten, so daß man deren Leitvermögen nicht ganz sicher kennt. Die durch falsch angenommene Temperaturen bzw. Leitfähigkeiten bewirkten Fehler können aber nur dann einen merklichen Einfluß auf das Resultat ausüben, wenn das Leitvermögen der untersuchten Lösung von dem „Minimumleitvermögen“ einigermaßen entfernt ist. Denn es ist, wie die Betrachtung der Tab. 1 und 2 zeigt, in der näheren Umgebung der Minimumleitfähigkeit die Größe des Galvanometerauschlages von σ und damit auch von der Temperatur¹⁾ sehr wenig abhängig; in diesem Gebiet werden Ausschlagunterschiede fast ausschließlich durch Differenzen in der Dielektrizitätskonstante bedingt. Man hat also prinzipiell die Möglichkeit, in einem bestimmten Leitfähigkeitsgebiet frei von etwaigen Temperatureinflüssen auf σ zu messen, indem man die hierfür günstigste Wellenlänge

1) Abgesehen von dem Einfluß, den die Temperatur auf die Dielektrizitätskonstante der Lösungen ausübt, der vorläufig noch nicht berücksichtigt werden kann. Nimmt man jedoch an, daß der Temperaturkoeffizient der Dielektrizitätskonstante b der gleiche ist für Lösungen wie für Wasser, so kann eine Lösung, für welche die Beziehung (7'')

$\beta = \gamma_{\min} \sqrt{1 + \frac{2b}{g}}$ gilt, als Temperaturunabhängige Bezugslösung angesehen werden. Hierin bedeutet g den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit.

wählt. Umgekehrt kann man für eine gegebene Wellenlänge eine praktisch temperaturunabhängige Bezugsnormale schaffen, die zur Kontrolle der Konstanz der Schwingungsintensität dienen kann, indem man einen Kondensator geeigneter Größe mit der betreffenden „Minimumlösung“ füllt, den man dann vorteilhaft luftdicht verschließt. Derartige Normalen haben bei dem größten Teil unserer Messungen Verwendung gefunden.

3. Die Vergleichswiderstände und der Dämpfungsfaktor α . Auf S. 200 unserer ersten Abhandlung haben wir den Weg angedeutet, um mittels metallischer Vergleichswiderstände die Dielektrizitätskonstante einer leitenden Lösung absolut zu messen. In experimenteller Hinsicht läuft die Aufgabe darauf hinaus, einen Draht ausfindig zu machen, der an Stelle des Elektrolytwiderstandes eingeschaltet, den gleichen Galvanometerausschlag liefert. Dann ist nach Gl. (4'), S. 198

$$(1 - \alpha \eta) = (1 - \alpha \eta'),$$

wo η und η' die durch den Elektrolytkondensator bzw. den Ersatzdraht bewirkten Dämpfungen definieren, während α die Wirkung der übrigen im System enthaltenen Energieverluste darstellt. Wir schreiben die für die Berechnung zu verwendende Gl. (6) in der Form

$$(6') \quad \varepsilon' = \lambda \sqrt{2 \varphi \gamma / \alpha - (\gamma^2 + 1/\alpha^2)}$$

wo $\varphi = (1 + \eta'^2)/(1 - \eta'^2)$ durch die Konstanten des Vergleichsdrahtes bestimmt ist nach der an gleicher Stelle gegebenen Gleichung

$$\eta'^2 = [(R' - 1/cK)^2 + (\omega L')^2] / [(R' + 1/cK)^2 + (\omega L')^2]$$

R' und L' bedeuten den Widerstand bzw. die Induktivität

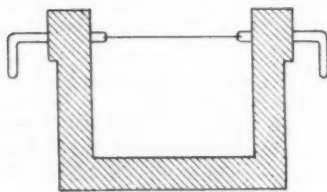


Fig. 5

des Drahtes für Wechselstrom der Kreisfrequenz ω , K wieder die Kapazität pro Zentimeter der Doppelleitung. Beim Einsetzen numerischer Werte ergibt sich, daß der Ausdruck für φ noch erheblich vereinfacht werden kann.

Die Induktivitäten der benutzten Drähte — es wurden kurze Konstantandrähte verwendet, die in der aus Fig. 5 ersichtlichen Weise montiert

waren — lagen je nach deren Durchmesser¹⁾ zwischen $7 \cdot 10^{-9}$ und $10 \cdot 10^{-9}$ Henry. Dieser Wert berechnet sich aus der bekannten Formel für den Selbstinduktionskoeffizienten eines geraden Drahtes. Es ist zwar fraglich, ob deren Anwendung für den Fall eines Brückendrahtes zulässig ist; da es sich hier aber nur um ein kleines Korrektionsglied handelt und die direkte Messung aus der Länge des Lechersystems mit dem Widerstandsdraht als Brücke gegenüber der mit einer Plattenbrücke gefundenen auf ungefähr die gleiche Größe führt, darf sie zur ungefähren Bestimmung von L' unbedenklich verwendet werden. Bei einer Wellenlänge von 100 cm ist also $12 < \omega L' < 20$ Ohm. Nun ist K für unser System $= 9,88 \cdot 10^{-14}$ Farad und $1/c K = 337,4$ Ohm. Solange also R' wesentlich kleiner als $1/c K$ bleibt, was immer der Fall ist, kann $\omega^2 L'^2$ in dem Ausdruck für η'^2 ohne größeren Fehler vernachlässigt werden. Dann wird

$$\varphi = \frac{1}{2} [R'^2 + (1/c K)^2] c K / R'$$

wofür man, solange R' unter 10 Ohm bleibt, mit einem Fehler von weniger als ein Promille $\varphi = 1/2 c K R'$ setzen kann. Der Fehler, den man in diesem Falle dadurch macht, daß man $(\omega L')^2$ ganz vernachlässigt, beträgt 3,5 Proz.; er wird um so kleiner, je kleiner R' ist. Es folgt daraus, daß trotz der Empfindlichkeit der Funktion φ , wenn η' nahe = 1 ist, eine nur angenäherte Kenntnis von L' vollkommen genügt.

Wir wollen die Vereinfachung $\varphi = 1/2 c K R'$ zunächst beibehalten, um den Einfluß der übrigen in Gl. (6') vorkommenden Größen auf den Wert von ϵ' besser übersehen zu können. Dann wird, da $\alpha = 2 \pi \mathcal{E} / K$

$$\epsilon' = \lambda \sqrt{\frac{\gamma}{2 \pi c \mathcal{E} R'} - (\gamma^2 + 1/\alpha^2)}.$$

Ist der Kondensator einigermaßen groß ($\sim 0,5$ cm), so kann bis zu Leitfähigkeiten von $5 \cdot 10^{-3}$ auch noch das Glied $1/\alpha^2$ neben γ^2 vernachlässigt werden.

Der Ausdruck hat den Nachteil, das gesuchte Resultat durch die Differenz zweier Größen zu geben, von denen die zweite nur für kleine Leitfähigkeiten neben der ersten zurücktritt. Macht man nun die Annahme, daß man das in üblicher Weise gemessene Leitvermögen auch noch bei der benutzten hohen Frequenz als sehr genau bestimmt ansehen darf, so ist

1) $1,5 \cdot 10^{-2} < 2 \varrho < 5 \cdot 10^{-2}$ mm.

für die Sicherheit, mit der ε' erhalten wird, nur das erste Glied¹⁾ maßgebend, da nur in diesem Größen vorkommen, deren Messung mit Schwierigkeiten verknüpft ist. Der Einfluß, den ein Fehler von 2 Proz. des ersten Gliedes auf den Wert von ε' ausübt, läßt die nachstehende kleine Tabelle für verschiedene Beträge von γ ersehen.

$\gamma = 60 (\sigma + \sigma_0)$	0,05	0,2	0,5	0,72	1,0	2,0
Fehler im Werte von ε'	1	1,1	1,4	1,8	2,6	7,5%

Die Tabelle umfaßt das für unsere Versuchsanordnung in Betracht kommende Leitfähigkeitsgebiet; man ersieht auch hieraus, daß rechts des Minimumleitvermögens — $\gamma > 0,72$ — die Verhältnisse für Messungen schnell ungünstig werden.

Hieraus folgt, daß die Genauigkeit, mit welcher sich die Dielektrizitätskonstante bestimmen läßt, im wesentlichen durch diejenige gegeben ist, mit der sich \mathcal{E} bzw. α sowie R' messen lassen. Die Ermittlung von α ist vorstehend schon besprochen. R' , der durch Skineffekt vergrößerte Widerstand des Vergleichsdrahtes, läßt sich direkt nicht messen; man ist darauf angewiesen, ihn aus dem Gleichstromwiderstande auf bekannte Weise zu berechnen bzw. das Widerstandsverhältnis $R' : R$ — Wechselstrom- : Gleichstromwiderstand — aus Kurven²⁾ zu entnehmen, in denen es als Funktion des Ausdrucks $\pi \varrho \sqrt{n} \sigma$ dargestellt ist. Da wir die zu verwendenden Drähte teilweise durch Abätzen auf den gewünschten Widerstand bringen mußten, wobei ein definierter Radius ϱ nicht mehr vorhanden war, rechnet man statt mit dem genannten mit dem Ausdruck $\sqrt{n} \pi l / R$, so daß außer dem Gleichstromwiderstand R nur die Drahtlänge l zu bestimmen ist. Bei den dünnen Konstantendrähten ist die Widerstandszunahme selbst bei der hohen Frequenz $n = 2,88 \cdot 10^8$ gering; sie beträgt bei den dicksten, die nicht mehr in den Meßbereich hereinfielen, 9 Proz., bei den innerhalb desselben benutzten lag sie zwischen $1/2$ und 5 Proz. Die Korrekturen sind daher so klein, daß selbst erhebliche Unsicherheiten in ihrer Bestimmung keinen wesentlichen Einfluß auf das Endresultat ausüben können.

Nach den vorstehenden Ausführungen sollte man annehmen, daß man bei vorsichtiger Bewertung aller Fehlerquellen die Di-

1) Auch wo im zweiten Glied $1/\alpha^2$ zu berücksichtigen ist, wie für den Kondensator II, spielt es nur die Rolle einer Korrekturengröße.

2) J. Zenneck, Ann. d. Phys. 11. S. 1141. 1903.

elektrizitätskonstante einer gut leitenden Lösung unter günstigen Bedingungen auf mindestens 5 Proz. genau messen könne, was in Anbetracht des Umstandes, daß in diesem Leitfähigkeitsgebiet bisher überhaupt noch keine Messungen möglich waren, als ein großer Fortschritt zu bezeichnen wäre. Indessen wird diese Erwartung durch die Versuche nicht bestätigt: Messungen bei Benutzung verschiedener Kondensatoren mit einem Kapazitätsverhältnis 1 : 5 ergaben für gleiche Lösungen Werte, die sich um 10—15 Proz. voneinander unterschieden, so daß die Dielektrizitätskonstante einer Lösung im einen Kondensator untersucht, die des Lösungsmittels unterschreiten, im anderen übertreffen konnte.

Die Messungen selbst waren so angestellt, daß zunächst mittels einer Anzahl von Drähten verschiedenen Widerstandes eine Eichkurve aufgenommen wurde, d. h. man verglich die dabei erhaltenen Galvanometerausschläge mit dem, den ein mit einer Minimumlösung gefüllter Normalkondensator passender Größe lieferte. Mit diesen so auf eine Einheit bezogenen Ausschlägen und den aus den Drahtwiderständen berechneten φ -Werten wurde die Eichkurve gezeichnet. Dann wurden mit einem Kondensator mit bekannten Konstanten \mathcal{C} , \mathcal{C}_0 , σ_0 die Ausschläge gemessen und auf denselben Normalkondensator bezogen für eine Reihe von Lösungen bekannten Leitvermögens; Ausschläge und Leitfähigkeiten entsprechend graphisch vereinigt, wodurch die Unterlagen zur Berechnung von ϵ nach Gl. (6) für einen größeren Konzentrationsbezirk gegeben war.

Die Einstellgenauigkeit war bei diesen Versuchen im allgemeinen sehr befriedigend — Beispiele dafür werden an einer späteren Stelle dieser Abhandlung gebracht —; sämtliche Messungen waren gut reproduzierbar. Die großen Unstimmigkeiten in den Resultaten müssen daher wohl, wie eingangs erwähnt, darauf zurückgeführt werden, daß eine der vier bei der Ableitung unserer Beziehungen gemachten Vereinfachungen¹⁾ nicht zulässig war. Daß die erste derselben, wonach elektrische Kraftlinien und Stromlinien vollkommen zusammenfallen sollen, nicht streng zutrifft, ist schon erwähnt und durch Einführung der Zusatzkapazität \mathcal{C}_0 berücksichtigt worden; gegen die zweite, daß Kapazität und Induktivität der Doppelleitung gleichmäßig

1) a. a. O., S. 195.

verteilt seien, lassen sich wohl kaum stichhaltige Einwände erheben. Die dritte, nach welcher Kapazität und Induktivität der kurzen Zuführungen zum Elektrolytkondensator die Ausschlagsgröße nicht beeinflussen sollen, haben wir rechnerisch genauer untersucht, indem wir für den Überbrückungswiderstand des Kondensators \Re den Ausdruck ansetzten

$$1/\Re = \frac{1}{\frac{1}{\mathfrak{C}(4\pi\sigma + i\omega\epsilon)} + \omega L'}$$

während früher

$$1/\Re = 1/W + i\omega\epsilon\mathfrak{C} = \mathfrak{C}(4\pi\sigma + i\omega\epsilon)$$

gesetzt war.

Die Kapazität der Zuführungsdrähte ist dabei, wie dies wohl erlaubt ist, neben der des Kondensators vernachlässigt und nur die Induktivität L' berücksichtigt. Man erhält dann ziemlich komplizierte Ausdrücke, die erkennen lassen, daß tatsächlich dadurch eine Einwirkung auf die Ausschlagsgröße zustande kommt in dem Sinne, daß die beobachteten Abweichungen verkleinert werden. Indessen zeigten Versuche, bei denen die Induktivität der Zuführungsdrähte durch Verlängerung der Kondensatorhäkchen mittels vorgeschuhter Drahtstückchen absichtlich stark vergrößert wurde, daß die Ausschlagsgröße innerhalb der Versuchsfehler unverändert blieb, wenn die Induktivität durch Zwischenschaltung von Drahtstückchen vergrößert wurde. Quantitativ lassen sich daher die beobachteten Abweichungen nicht erklären. In formal entsprechender Weise könnte man auch die vernachlässigte Kapazität der Vergleichsdrähte für die Unstimmigkeiten verantwortlich machen, doch sind die hierdurch hervorgebrachten Einwirkungen viel zu klein.

Daß die an vierter Stelle genannte Vereinfachung, nach welcher der Widerstand aller Teile im System gegen den Überbrückungswiderstand — Elektrolytkondensator oder Vergleichsdraht — zu vernachlässigen sei, gerade für eine Dekrementsmethode unstatthaft sein muß, haben wir schon im ersten Teil ausdrücklich betont. Dem Übelstande, daß die Systemdämpfung sich nicht rechnerisch erfassen läßt, suchten wir durch Einführung des empirisch zu ermittelnden Dämpfungsfaktors α abzuhelpen, von dem wir mit nachdrücklichem Vorbehalt (S. 197) annahmen, daß er konstant sei und für jede bei den Messungen

in Betracht kommende Länge des Paralleldrahtsystems unverändert bleibe. Streng genommen kann dies natürlich nicht zutreffen, da abgesehen von dem sehr kleinen Widerstandszuwachs bei einer Drahtverlängerung als dämpfungsvermehrend die Zunahme der Strahlungsverluste in Betracht zu ziehen ist, die um so größer wird, je offener das System, je kleiner der Überbrückungskondensator wird.

Um den Einfluß der Strahlungsdämpfung zu untersuchen, wurde der Elektrolytkondensator ersetzt durch einen verstellbaren, verlustfreien Plattenkondensator. Für einen solchen ist $\eta = 1$; es muß daher der Ausschlag $\Phi \sim 1/(1 - \kappa \eta)^2$ bei konstanter Systemdämpfung κ unabhängig von der Größe der Kondensatorkapazität sein. In der Tat ergab sich eine sehr gute Konstanz des Galvanometerausschlages, wenn die Kapazität des Plattenkondensators von 4—80 cm geändert wurde; da nun die der Elektrolytkondensatoren bei Füllung mit Wasser zwischen 9 und 50 cm lag, so kann man für den in Betracht kommenden Bereich κ als konstant ansehen. Eine merkliche Abnahme des Ausschlages, d. h. Abnahme von κ trat erst bei kleineren Kapazitäten, die nicht mehr gemessen wurden, ein.

Bei diesen Versuchen war sorgfältig darauf geachtet worden, daß die Lage der Hartgummiträger H — Fig. 2 — im Raume möglichst wenig geändert wurde, indem nur die Feineinstellung auf Resonanz mit dem Schlitten vorgenommen wurde, die Grobeinstellung der Systemlänge dagegen nach Lösen der elfenbeinernen Befestigungsschrauben durch Durchschieben der Drähte durch die Träger. Es zeigte sich nämlich, daß der Ausschlag, wenn auch nicht viel, so doch deutlich erkennbar geändert wurde, wenn die Hartgummiträger, die nahe dem Potentialknoten stehen sollten, in größeren Abstand von diesem gebracht wurden. Bequemer konnte man den störenden Einfluß durch Auflegen von Hartgummistückchen auf verschiedene Stellen des Systems nachweisen; die bewirkte Dämpfungsänderung hängt ab von der Lage der Hartgummistückchen zu den Potentialbäuchen. Sehr deutlich zeigten dies Versuche, bei denen man die Stückchen in die Nähe des verstellbaren Plattenkondensators brachte; die Beeinflussung ist um so größer, je kleiner dessen Kapazität, je größer also die elektrische Feldstärke in seiner Umgebung war.

Diese Versuche mit ihrem zu erwartenden Ergebnis, die

sich kaum quantitativ ausführen lassen, dürften wohl die Erklärung für die Abweichungen bei den Dielektrizitätskonstantenmessungen geben. Denn man ersieht daraus, daß in dem für die Messungen wichtigen Bereich κ zwar nicht durch Strahlung merklich beeinflußt wird, wohl aber durch die Verluste, die im Hartgummi der Träger auftreten und die sich mit deren Lage zum Potentialknoten ändern. Stehen die Träger bei der Messung der Wellenlänge, d. h. bei Überbrückung durch eine leitende Platte möglichst dicht im Potentialknoten, so rücken sie bei Einstellung auf Resonanz für den Elektrolytkondensator um so mehr aus dieser Lage, je kleiner der Kondensator und je geringer das Leitvermögen der untersuchten Lösung ist. Damit aber wächst die Systemdämpfung bzw. es nimmt κ ab. So gering diese Einflüsse zu sein scheinen, so sind sie doch in ihren Wirkungen nicht zu unterschätzen. Denn man begeht offenbar einen Fehler, wenn man aus der Gleichheit zweier Ausschläge, von denen der eine bei Einschaltung eines Elektrolytkondensators, der andere mit einem Widerstandsdraht erhalten ist, auf die Gleichheit auch von η und η' schließt; es bedeutet diese Gleichheit vielmehr, daß $\kappa\eta = \kappa'\eta'$ ist. Man setzt daher, wenn man Gl. (6') zur Berechnung von ε verwendet, einen falschen Wert für $\varphi = \frac{1 + \eta'^2}{1 - \eta'^2}$ ein, der um so unrichtiger wird, je näher η an sich bei 1 liegt. Der Fehler wird demnach um so kleiner, je näher der Minimumsleitfähigkeit man arbeitet; auch ist in dieser Beziehung die Verwendung kleiner Kondensatoren vorteilhaft, für welche η weiter von 1 entfernt ist als bei großen (vgl. Tabb. 1 und 2). Andererseits sind kleine Kondensatoren insofern ungünstiger, als die Unterschiede von κ und κ' bei ihrer Verwendung größer werden.

Daß diese Erklärung ausreicht, um auch die Größenordnung der vorhandenen Unstimmigkeiten zu liefern, möge ein numerisches Beispiel zeigen, das unseren Versuchsverhältnissen angepaßt ist. Für den mit Minimumlösung ($\gamma = 0,72$) gefüllten Kondensator IV ist $\eta = 0,94$. Würde der Dämpfungsfaktor κ um $\frac{1}{2}$ Proz. größer angenommen, als derjenige ($= 0,99$), bei dem der zugehörige Vergleichsdrahtauschlag ermittelt ist, so ergäbe sich φ um etwa 25 Proz. zu groß, was einen Fehler von über 20 Proz. im Werte von ε bedingen würde. Tatsächlich sind die Schwankungen, die κ bei Verwendung der Kondensatoren

satoren gegen die Vergleichsdrähte erfährt, auf Grund unserer Messungen beurteilt, sicher erheblich kleiner als vorstehend angenommen. Immerhin ersieht man aus diesem Beispiel, daß Absolutmessungen, zumal in ungünstigen Leitfähigkeitsbezirken auch durch nur kleine Schwankungen der κ -Werte sehr beträchtlich gefälscht werden können.

Die Wege zur Verbesserung der Versuchsbedingungen sind nach dem vorstehend Gesagten vorgezeichnet. Was die Apparatur betrifft, so handelt es sich im wesentlichen um die Herstellung eines Kondensators, der möglichst geringe Verluste außerhalb der Flüssigkeit aufweist, bei dem also die Verwendung von dielektrischen Teilen auf ein Minimum reduziert ist; seine Kapazität ist so klein zu wählen, wie es die dem entgegenwirkenden Schwierigkeiten noch zulassen. Die gesamte Versuchsanordnung ist dahin abzuändern, daß die Anbringung dielektrischer Apparateile soweit wie irgend möglich beschränkt wird und daß dieselben bei Einstellung des Systems auf Resonanz ihre Lage zu den Potentialbäuchen nicht ändern. In methodischer Hinsicht ist zu beachten, daß nur Leitfähigkeitsbezirke in der Nähe der Minimumsleitfähigkeit brauchbar sind, so daß größere Gebiete nur durch Anwendung verschiedener Wellenlängen untersucht werden können. Versuche, die Absolutbestimmung der Dielektrizitätskonstanten leitender Lösungen in einer so verbesserten Weise zu wiederholen, sind in Angriff genommen.

Was die Bestimmung des κ -Wertes selbst betrifft, so hat dieselbe, da κ weder für die Messung noch auch wesentlich für die Vergleichung in Frage kommt, nur insofern Interesse, als sie ein Urteil über die Empfindlichkeit der Anordnung zu gewinnen erlaubt. Wie die Tabb. 1 und 2 sowie die Zusatztablelle 2 zeigen, machen sich Unterschiede in der Größe der Dielektrizitätskonstante um so deutlicher bemerkbar, je näher κ bei 1 liegt. Am einwandfreiesten erhält man κ mit Hilfe von Drahtwiderständen; das Verfahren ist dann identisch mit der von Lindemann¹⁾ angegebenen Methode der Dekrementsbestimmung. Wir erhielten so bei einer Meßreihe $\kappa = 0,991$; bei einer zweiten, bei der der Meßkreis etwas enger an das Paralleldrahtsystem gekoppelt war, $\kappa = 0,987$.

1) R. Lindemann, Verh. Deutsch. Phys. Gesellsch. 11. S. 28. 1909.

Vergleichung von Dielektrizitätskonstanten verschiedener Elektrolytlösungen

Die im vorstehenden diskutierten Schwierigkeiten fallen praktisch vollkommen fort, wenn man zwei Lösungen von angenähert gleichem Leitvermögen in der gleichen Versuchsanordnung auf etwaige Unterschiede ihrer Dielektrizitätskonstante untersucht. Denn es liegen, selbst wenn die Dielektrizitätskonstanten erheblich voneinander verschieden sind, die Resonanzeinstellungen bei gleichleitenden¹⁾ Lösungen so nahe beisammen, daß κ als vollkommen konstant angesehen werden kann. Die günstigsten Versuchsbedingungen erhält man auch hier, wie dies Fig. 1 und die Tab. 1 und 2 zeigen, im Minimumgebiet und links desselben, doch kann man unbedenklich auch in weiter entfernte Leitfähigkeitsbezirke vordringen, ohne Störungen durch verschiedenes κ befürchten zu müssen, wenn nur die Vergleichslösung angenähert gleiches Leitvermögen besitzt wie die zu untersuchende. Zweckmäßig verfährt man so, daß man eine Reihe von Lösungen bekannter Leitfähigkeit desselben Elektrolyten untersucht und die Ausschläge als Funktion des Leitvermögens graphisch aufträgt; in dasselbe Blatt zeichnet man die in gleicher Weise gewonnene Kurve für die Lösungen eines zweiten Elektrolyten ein, wobei die Ausschläge durch Einschaltung eines Normalkondensators auf gleiche Einheiten reduziert sein müssen.

Wir haben es für zweckmäßig gehalten, als Vergleichssubstanz, auf welche die anderen Elektrolyte bei gleichem σ bezogen werden sollten, Salzsäure zu wählen, da man dabei mit kleinen molaren Konzentrationen ein großes Leitfähigkeitsgebiet umfassen kann. Denn nimmt man ein Leitvermögen $\sigma = 3 \cdot 10^{-2}$ bzw. $\gamma = 1,8$ als die obere Grenze an, bei welcher Unterschiede von 1 Proz. in der Dielektrizitätskonstante noch nachweisbar sein dürften²⁾, so erreicht man diese Grenze bei HCl-Lösungen mit einer Konzentration von 0,09 Gramm-äquivalent/Liter, während z. B. bei $\frac{1}{2}\text{CuSO}_4$ eine nahezu 15mal so hohe erforderlich ist. Man darf daher mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die Änderungen der Dielektrizitätskonstante bei HCl-Lösungen kleiner sind als bei anderen Elektrolytlösungen gleicher Leitfähigkeit. Setzt man

1) Vorausgesetzt, daß σ nicht sehr klein ist.

2) Vgl. die 1. Abhandlung S. 206.

daher zunächst rein willkürlich die Dielektrizitätskonstante bei HCl-Lösungen für jede Leitfähigkeit in dem genannten Bereich gleich der des Wassers, so wird man voraussichtlich¹⁾, wenn einmal die Absolutwerte für diese bekannt sein werden, aus den gegen HCl gemessenen Differenzen mit Hilfe additiver Glieder ohne erheblichen Fehler die Dielektrizitätskonstanten anderer Elektrolytlösungen ermitteln können.

Es liegen zwei Möglichkeiten vor, aus solchen Kurvenpaaren die Unterschiede der Dielektrizitätskonstante zu berechnen. Entweder man bestimmt aus dem Ausschlagsverhältnis für zwei genau gleichleitende Lösungen mit den gefundenen κ das Verhältnis der η -Werte. Man muß dann nach Gl. (5), S. 199 mit der angenommenen Dielektrizitätskonstante des Wassers für die betreffende HCl-Lösung η_2 ² berechnen, mit diesem η_1 für die untersuchte Lösung und hieraus auf dem umgekehrten Wege die Dielektrizitätskonstante für diese. Das Verfahren ist, wenn man viele Werte zu berechnen hat, sehr mühsam und zeitraubend. Wesentlich bequemer ist es, aus den Kurven gleiche Ordinaten, d. h. zwei Lösungen mit gleichem Ausschlag zu kombinieren und die zugehörigen Leitfähigkeiten σ_1 und σ_2 bzw. γ_1 und γ_2 aus dem Kurvenblatt zu entnehmen. Man benützt dann die ebenfalls aus Gl. (5) sich ergebende Beziehung

$$(9) \quad \epsilon_1^2 = \epsilon_2^2 \gamma_1 / \gamma_2 - \lambda^2 (\gamma_2 - \gamma_1) (1/\alpha^2 - \gamma_1 \gamma_2) / \gamma_2$$

wobei sich der Index 1 auf die Lösung des zu untersuchenden Elektrolyten, 2 auf HCl als Vergleichssubstanz bezieht. Natürlich dürfen bei diesem Verfahren nicht etwa gleiche, weit auseinander liegende Ordinaten links und rechts des Minimums kombiniert werden, da sonst die Voraussetzung der Konstanz von κ wieder gefährdet ist.

Messungen

Über die Vornahme der Messungen ist zu dem schon Gesagten wenig hinzuzufügen. Die Lösungen wurden zur Vermeidung von Temperaturschwankungen immer in größeren Mengen vorrätig gehalten; die Temperatur und meistens auch das Leitvermögen wurden unmittelbar vor dem Einfüllen in den Kondensator bestimmt. Begonnen wurde stets mit der

1) Falls nicht die Änderungen der Dielektrizitätskonstante schon bei den HCl-Lösungen beträchtlich sind.

Untersuchung der verdünntesten Lösungen, vor jeder Messung wurde der Kondensator mehrfach mit einem Teil der Lösung vorgespült.

Lampen- und Bolometerstrom wurden in der Regel 2 Stdn. vor Beginn der eigentlichen Messungen eingeschaltet. Die Intensität der Schwingungen war gewöhnlich sehr konstant; in vielen Fällen hätte man auf die Verwendung des Normalkondensators verzichten können. Meistens allerdings trat im Laufe der Zeit ein langsames Wandern des Galvanometernullpunktes ein, das auf eine Beeinflussung des Bolometerwiderstandes durch allmähliche Änderung der Zimmertemperatur zurückzuführen war. Auch kontinuierlich verlaufende Abnahme der Ausschlagsgröße kam vor, bedingt durch allmähliche Intensitätsabnahme der Schwingungen. Beiden Umständen wurde in bekannter Weise durch ungeradzahlig alternierende Beobachtungen Rechnung getragen.

Um ein Bild von der erzielten Meßgenauigkeit zu geben, werde eine Versuchsreihe mitgeteilt, bei welcher drei Gruppen von Lösungen unter ständiger Zwischenschaltung eines Normalkondensators verglichen wurden und welche etwa zwei Stunden in Anspruch nahm. Benutzt wurde der Kondensator II zum Vergleich von NaCl- und LiCl- gegen HCl-Lösungen in der Umgebung rechts der Minimumleitfähigkeit. Mittlere Temperatur der Lösungen $15,1^\circ$, Wellenlänge $\lambda = 106,8$ cm; Dämpfungsfaktor $\kappa = 0,987$. Mit Φ ist in Tab. 4 der mit dem Elektrolyt-, mit Φ' der mit dem Normalkondensator erhaltene Ausschlag bezeichnet.

Tabelle 4

Substanz	γ	Φ	Φ'	Substanz	γ	Φ	Φ'
NaCl	1,090	146,0	115,5	HCl	1,622	177,3	116,0
	1,230	152,5	115,1		1,982	203,3	116,1
	1,420	160,3	115,5	LiCl	1,003	140,4	115,8
	1,786	189,1	115,8		1,300	153,0	115,4
	2,063	207,9	115,7		1,622	174,0	115,4
HCl	0,921	141,0	115,5		1,768	186,0	115,6
	1,140	143,0	115,6		1,828	191,1	115,5
	1,397	162,1	115,9				

Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß diese Versuchsreihe, was die Konstanz der Schwingungsintensität betrifft, für welche Φ' ein Maß ist, zwar als eine gute, doch nicht als eine besonders günstige zu bezeichnen ist.

Um zu prüfen, in welchem Maße unser Verfahren Änderungen der Dielektrizitätskonstante nicht nur erkennen, sondern auch quantitativ bestimmen läßt, haben wir die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels durch Acetonzusatz erniedrigt und dieses Gemisch durch Auflösen von Elektrolyten leitend gemacht. Man kann zwar nicht allgemein, aber doch wohl für verdünnte Lösungen mit großer Wahrscheinlichkeit erwarten, daß die durch den Acetonzusatz bewirkte Erniedrigung bestehen bleibt. Über Versuche dieser Art haben wir schon früher¹⁾ einmal berichtet. Fig. 6 veranschaulicht nun eine über einen

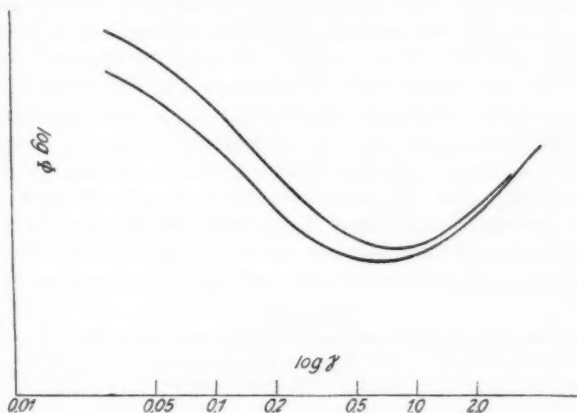


Fig. 6

größeren Konzentrationsbereich ausgedehnte Versuchsreihe, in welcher wäßrige HCl-Lösungen mit solchen mit Acetonzusatz verglichen wurden. Von einer Wasser-Acetonmischung — Acetongehalt 23,89 Proz., Dielektrizitätskonstante 68,4 bei 15° — war ein Teil durch Hindurchleiten von Chlorwasserstoff leitend gemacht und aus diesem und der Ausgangsmischung eine Reihe von 8 Lösungen hergestellt, deren Leitfähigkeiten über einen Bezirk von $\sigma = 4,5 \cdot 10^{-4}$ bis $\sigma = 6,84 \cdot 10^{-2}$ verteilt waren, zum Vergleich ferner eine Reihe von ebenfalls acht rein wäßrigen HCl-Lösungen.

Als Abszissen sind die Werte von $\log \gamma$ aufgetragen, also die mit der Zusatzleitfähigkeit σ_0 korrigierten Werte be-

1) H. Hellmann u. H. Zahn, Physik. Zeitschr. 26. S. 682. 1925.

nutzt. Als Ordinaten, gleichfalls logarithmisch, die auf einen Normalkondensator bezogenen Galvanometerausschläge. Der beträchtliche Unterschied in den Ordinatenwerten zusammengehöriger Leitfähigkeiten besonders links des Minimums tritt gut in Erscheinung; auch erkennt man deutlich, daß das letztere bei den Lösungen mit Acetonzusatz nach der Seite der kleineren Leitfähigkeiten hin verschoben ist; die genaue Festlegung der Minimumlagen war bei diesen Versuchen nicht beabsichtigt gewesen.

In Tab. 5 ist eine Anzahl von Dielektrizitätskonstantenwerten für die mit Acetonzusatz versehenen Lösungen zusammengestellt, die aus den in Fig. 6 enthaltenen Kurven nach Gl. (9) berechnet sind, wobei jedesmal die Dielektrizitätskonstante der zugehörigen HCl-Lösung, die den gleichen Ausschlag ergibt, willkürlich gleich 82,4, d. h. der des Wassers bei 15° gesetzt ist. Die der Berechnung zugrunde gelegten γ_1 - und γ_2 -Werte sind gleichfalls eingetragen, sie sind ziemlich gleichmäßig über den untersuchten Leitfähigkeitsbezirk verteilt; nur die unmittelbare Umgebung der Minima ist nicht herangezogen, da die Kurven dort so flach verlaufen, daß die Bestimmung korrespondierender γ -Werte sehr unsicher wird.

Tabelle 5

γ_1	γ_2	Dielektrizitätskonstante	82,4 - ϵ_1
0,0469	0,0687	67,8	14,6
0,0581	0,0881	66,8	15,6
0,0667	0,0992	67,4	15,0
0,0826	0,1183	68,8	13,6
0,1044	0,1480	69,3	13,1
0,1250	0,1800	68,9	13,5
0,195	0,276	70,2	12,2
0,276	0,424	69,5	12,9
0,324	0,538	69,5	12,9
1,435	1,255	69,8	12,6
1,847	1,725	68,2	14,2

Der Mittelwert 68,7 stimmt auffallend gut mit dem Dielektrizitätskonstantenwert 68,4 der Ausgangsmischung überein. Eine Mittelbildung ist hier ja wohl kaum erlaubt, denn es werden z. B. rechts des Minimums Lösungen miteinander verglichen, die sich in ihrem Leitvermögen und wohl auch in ihrer HCl-Konzentration viel weniger voneinander unterscheiden

als die korrespondierenden Lösungen links des Minimums. Auf der linken Seite ist von jedem Paar die wäßrige, auf der rechten die mit Acetonzusatz die besser leitende und wohl auch die konzentriertere. Wenn man nun annimmt, daß auch bei HCl-Lösungen die Dielektrizitätskonstante mit wachsender Konzentration sich ändert, z. B. abnimmt, so müßte immer auf der linken Seite die wäßrige von beiden Lösungen prozentual eine etwas stärkere Abnahme erfahren haben, auf der rechten die acetonhaltige. Man muß in diesem Falle erwarten, daß die Differenzen $\epsilon_2 - \epsilon_1$, d. h. 82,4 — den Dielektrizitätskonstantenwerten der Tabelle von links nach rechts erst abnehmen und dann wieder anwachsen, wofür die Zahlen der Tab. 5 in der Tat sprechen, wenngleich der Effekt von der Größenordnung der Beobachtungsfehler zu sein scheint.

Man kann den Umstand, daß die vorstehend gefundenen Differenzen auch bei konzentrierteren Lösungen noch annähernd gleich der Dielektrizitätskonstantendifferenz Wasser gegen Ausgangsmischung gefunden wird, als einen indirekten Beweis dafür ansehen, daß die Dielektrizitätskonstante der wäßrigen HCl-Lösungen auch bei den stärksten hier benutzten Konzentrationen nicht sehr weit von der des Wassers entfernt sein kann. Berechnet man nämlich die Dielektrizitätskonstantenwerte für die acetonhaltigen Lösungen mit anderen Werten für ϵ_2 — es hat natürlich nur Sinn, dies für die konzentrierteren zu tun, da bei verdünnten die Änderungen klein sein werden —, so werden die Dielektrizitätskonstantenunterschiede nicht erheblich gegen die in Tab. 5 geändert, solange man mit ϵ_2 nicht unter 70 heruntergeht. Bei $\epsilon_2 = 60$ sind die Differenzen schon etwa doppelt so groß und mit $\epsilon_2 = 50$ erhält man im Gebiete der konzentriertesten unserer Lösungen teilweise imaginäre Werte für ϵ_1 .

Im übrigen möchten wir in Anbetracht der undurchsichtigen Verhältnisse bei solchen Lösungen mit hohem Acetonzusatz auf diese Resultate keinen besonderen Wert legen und haben sie daher auch nicht weiter verfolgt. In erster Linie sollten uns Versuche mit geringem Acetonzusatz dazu dienen, die Empfindlichkeit unseres Verfahrens gegen geringe Dielektrizitätskonstantenänderungen zu prüfen und haben uns in der Tat gezeigt, daß auch bei der Untersuchung von besserleitenden Lösungen ($\sigma \sim 2 \cdot 10^2$) Änderungen von $1/2$ Proz.

noch sicher erkennbar waren. Die Empfindlichkeitstabelle bei verschiedenen Leitfähigkeiten, die wir auf S. 206 unserer ersten Abhandlung mitgeteilt haben, kann in der Tat zur Abschätzung der Meßgenauigkeit zugrunde gelegt werden.

Im folgenden möge durch eine Reihe von Kurvenbildern das Verhalten einiger typischer Lösungen gezeigt werden, wobei wir stets das der zugehörigen HCl- als Bezugslösung mit darstellen. Fast alle der hier gegebenen Kurvengruppen sind aus zeitlich zusammengehörigen Beobachtungen gewonnen. Als Abszissen sind die γ -Werte als Ordinaten die auf einen Normal-kondensator bezogenen Galvanometerauslässe aufgetragen.

Verhältnisse in der Umgebung des Minimums

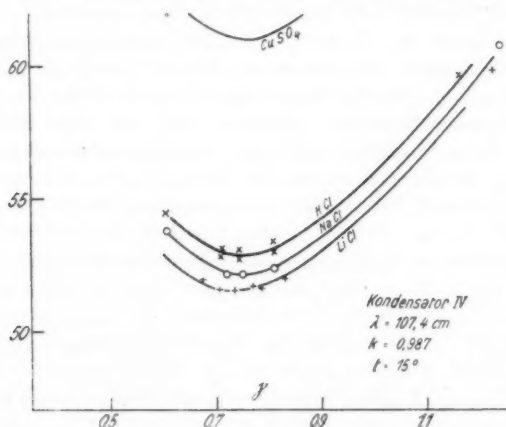


Fig. 7

Fig. 7 zeigt das Verhalten von NaCl- und LiCl-Lösungen; die sehr kleinen, aber sicher vorhandenen Unterschiede sind durch Wahl eines großen Ordinatenmaßstabes deutlich gemacht. Diese Lösungen haben demnach eine etwas geringere Dielektrizitätskonstante als gleichleitende HCl-Lösungen. In die Figur ist auch der aus einer anderen Versuchsreihe gewonnene und auf den gleichen Normalkondensator bezogene Minimausschlag für CuSO_4 eingetragen, dessen zugehörige Dielektrizitätskonstante daher die der anderen Elektrolyte in diesem Bezirk erheblich übertrifft.

Im ersten Teil unserer Arbeit haben wir ausführlich die Möglichkeit diskutiert, für die Minimumlösung selbst aus ihrer Lage die Dielektrizitätskonstante zu ermitteln. Für diese ergab sich unter der Voraussetzung, daß sie sich in ihrer Umgebung mit der Leitfähigkeit nicht merklich ändert, die einfache Beziehung

$$(7) \quad \epsilon' = \lambda \sqrt{\gamma_{\min}^2 - 1/\alpha^2}.$$

Aus der Kurve für die HCl-Lösungen entnehmen wir $\gamma_{\min} = 0,74$. α ist für den verwendeten Kondensator IV gleich $42,0_6$, $1/\alpha^2$ somit zu vernachlässigen. Dies liefert

$$\epsilon' = 79,5 \quad \text{bzw.} \quad \epsilon = \epsilon' - \epsilon_0/\epsilon = 79.$$

Da die Messungen bei 15° gemacht waren, ist die Dielektrizitätskonstante des Wassers = $82,4$ zu setzen, die Erniedrigung somit $\Delta \epsilon = 3,4$.

Wir haben früher gezeigt, daß man infolge der sich auch rechnerisch ergebenden Flachheit des Minimums den Absolutwert der Dielektrizitätskonstante auf diese Weise mit einer Genauigkeit von ∓ 5 Proz. bestimmen kann¹⁾; es ist also das Verfahren, ϵ aus der Minimumlage zu bestimmen, vorläufig noch wesentlich genauer als die Vergleichsdrahtmethode. Immerhin dürfen wir der obigen Zahl keinen allzu hohen Wert beimessen. Trotzdem glauben wir bei Berücksichtigung unserer sämtlichen derartigen Messungen aussagen zu können, daß in diesem Konzentrationsbezirk um $3,4 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter die Dielektrizitätskonstante einer HCl-Lösung zwar kleiner als die des Wassers ist, daß der Unterschied aber nur klein sein kann und wahrscheinlich weniger als 5 Einheiten beträgt. Um eine Bezugsgröße zu haben, gegen welche wir die Dielektrizitätskonstante anderer Elektrolytlösungen angeben können, setzen wir für das Folgende die Dielektrizitätskonstante einer HCl-Lösung von $3,4 \cdot 10^{-2}$ Mol/Liter, der angenäherten Konzentration unserer Minimumlösung bei 15° willkürlich auf 80 fest.

Die für die Gültigkeit der Gl. (7) erforderliche Bedingung²⁾, daß die Dielektrizitätskonstante sich in der Nähe des Minimums nicht mit der Leitfähigkeit, also auch nicht mit der Konzen-

1) Wir möchten jetzt nach Vornahme zahlreicher Messungen die mit dieser Methode erreichbare Genauigkeit höher einschätzen. Wenn wir zunächst noch die früher errechnete beibehalten, so wollen wir doch hervorheben, daß wir sie als eine vorsichtig bewertete ansehen.

2) a. a. O., S. 201.

tration ändert, trifft bei HCl-Lösungen, wie wir durch Ausschlagsvergleichen für benachbarte Leitfähigkeiten feststellten, jedenfalls sehr nahe zu. Wenn diese Voraussetzung nicht zuträfe und daher in Gl. (7) statt γ einzusetzen wäre

$\gamma \left(\gamma + \frac{1}{\lambda^2} \frac{d\epsilon^2}{d\gamma} \right)$, so würde dies eine Verschiebung des Minimums nach rechts bedingen, wenn ϵ mit γ abnähme, nach links bei einem Anwachsen. Ein gutes Beispiel für ein der-

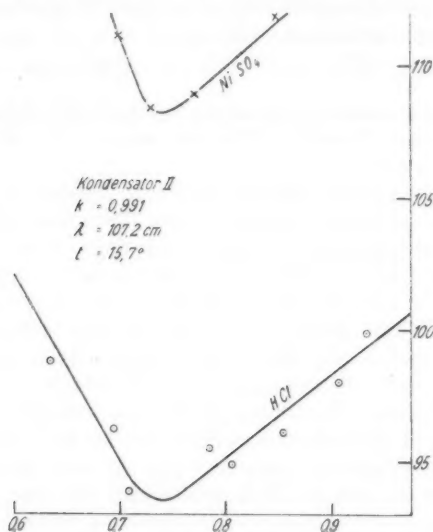


Fig. 8

artiges Verhalten zeigen CuSO_4 -Lösungen. Mit $\epsilon = 80$ für die HCl-Minimumlösung berechnet sich aus dem Ausschlagsverhältnis für CuSO_4 -Minimumlösung $\epsilon = 88$. Hiermit berechnet sich bei Benützung der einfachen Gl. (7) die Minimumleitfähigkeit für CuSO_4 zu 0,82, während Fig. 9 deutlich die Verschiebung nach links auf $\gamma_{\min} = 0,75$ erkennen läßt. Daß die Dielektrizitätskonstante bei Kupfersulfatlösungen dieses Konzentrationsbezirks anwächst und zwar stark anwächst, haben wir mit großer Sicherheit feststellen können.

Für die NaCl-Lösung berechnet man aus dem Ausschlagsverhältnis gegen HCl die Dielektrizitätskonstante zu 79,4, für

LiCl zu 78,8, wenn sie für HCl gleich 80 gesetzt wird. Die zugehörigen Äquivalentkonzentrationen sind $1,50 \cdot 10^{-1}$ bzw. $1,71 \cdot 10^{-1}$, während sie für die CuSO_4 -Minimumlösung $4,1 \cdot 10^{-1}$ ist.

Eine mit dem Kondensator II im Minimumgebiet aufgenommene Vergleichung — NiSO_4 gegen HCl — zeigt Fig. 8. Auch hier spricht die Minimumlage bei HCl für $\epsilon \sim 80$, während NiSO_4 hinsichtlich der Größe der Dielektrizitätskonstante — $\epsilon = 87$ — und der Verschiebung der Minimumlage nach links genau das gleiche Verhalten wie CuSO_4 aufweist.

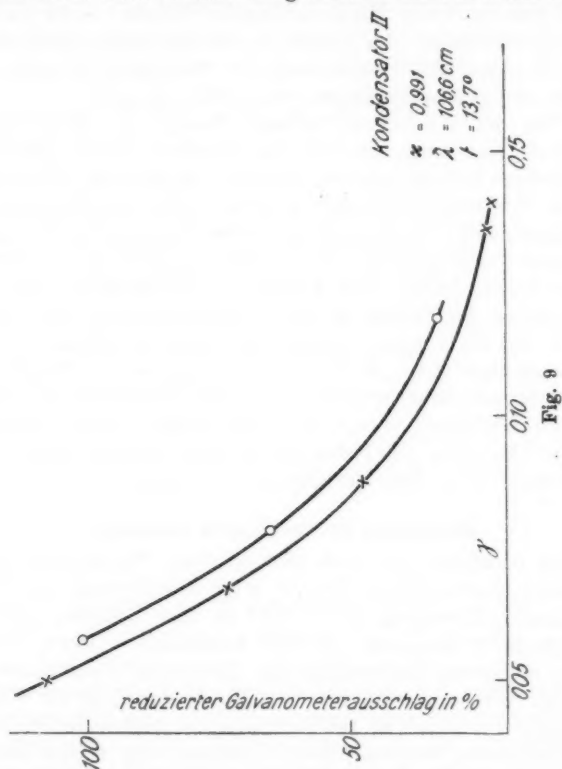
Von der Wiedergabe weiterer Kurven im Minimum soll Abstand genommen werden, da dieselben nichts prinzipiell Neues dazu bringen würden. Erwähnt werde noch, daß, immer auf die Minimumleitfähigkeit bezogen, außer den Chloriden der Alkalimetalle K, Na, Li auch die Jodide¹⁾ angenähert die gleiche schwache Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante liefern, ferner NaBr, NaNO_3 und NaOH; die Unterschiede sind aber teilweise an der Grenze des sicher Nachweisbaren. Die Sulfate von K und Na hingegen liefern eine, wenn auch kleine, so doch sicher nachweisbare Erhöhung ($\epsilon - \epsilon_{\text{HCl}} \sim 1$). Starke Erhöhungen der nahe gleichen Größe wie bei CuSO_4 und NiSO_4 wurden beobachtet bei CdSO_4 und FeSO_4 , etwas geringere bei $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$. Die bisher untersuchten Sulfate zeigen daher in diesem Gebiet eine auffallende Erhöhung.

Messungen bei verdünnten Lösungen

Wir begnügen uns auch hier mit der Wiedergabe zweier typischer Kurvenbilder. Fig. 9 zeigt den Verlauf bei NaCl- und CuSO_4 -Lösungen, wobei NaCl in diesem Gebiet sich wie HCl verhält; Lösungen gleicher Leitfähigkeit lassen keinen sicher meßbaren Unterschied der Dielektrizitätskonstante erkennen. Hingegen sieht man aus Fig. 9, daß jetzt die CuSO_4 -Lösungen bei gleichem Leitvermögen die niedrigere Dielektrizitätskonstante besitzen. Die Überschneidung beider Kurven findet, wie dies Fig. 10 zeigt, bei $\gamma = 0,26$ statt, oberhalb dessen CuSO_4 das größere ϵ liefert. Dieses Verhalten und die Lage der Überschneidung ist durch zwei weitere Meßreihen bestätigt; die zugehörigen Äquivalentkonzentrationen sind etwa $1 \cdot 10^{-2}$ bei HCl, $3-4 \cdot 10^{-2}$ bei NaCl und $8-9 \cdot 10^{-2}$ bei $\frac{1}{2}\text{CuSO}_4$. In Fig. 10 ist ferner aus einer anderen Versuchsreihe stammend

1) LiJ ist bisher nicht untersucht.

noch eingetragen ein Kurvenstück, das an Natriumoleatlösungen erhalten ist. Man sieht, daß hier möglicherweise eine sehr starke Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante stattfindet, wenn nicht diese sehr starke Dämpfung durch anomale Absorption bewirkt wird. Eine Entscheidung hierüber ließe sich nur durch



Ausschlagsvergleichen in den Minimumlagen gewinnen, die, wie wir im ersten Teil ausgeführt haben, durch anomale Absorption nicht beeinflußt werden. Indessen war die Leitfähigkeit auch der konzentrierten Lösungen zu gering, als daß man bei der von uns verwendeten Wellenlänge in das Minimumgebiet hätte kommen können; wir müssen uns daher vorläufig mit diesem Hinweis begnügen.

Messungen mit noch geringeren Leitfähigkeiten als den vorstehenden sind zwar gelegentlich von uns ausgeführt worden, doch war deren Genauigkeit infolge der sich hier stark geltend machenden dielektrischen Verluste gering. Es sei darauf hingewiesen, daß dieses Gebiet jedoch auch für die Dekrements-

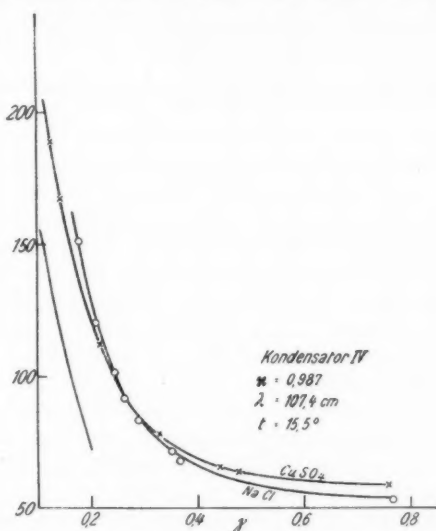


Fig. 10

methode bei Anwendung längerer Wellen gut zugänglich sein dürfte. Der störende Einfluß dieser Verluste wird dabei voraussichtlich viel geringer sein, da sie bekanntlich proportional dem Quadrat der Wellenlänge abnehmen.

Messungen rechts des Minimums

Wie wir im ersten Teil ausgeführt haben, werden bei der verwendeten Wellenlänge von etwa 1 m die Verhältnisse für Messungen an Lösungen, deren Leitvermögen über $3 \cdot 10^{-2}$, $\gamma > 1.8$ liegt, sehr ungünstig, indem selbst bei großen Unterschieden in der Dielektrizitätskonstante die Kurven für gleichleitende Flüssigkeiten mit wachsendem γ immer mehr zusammenfallen. In der Tat konnten im Gebiet zwischen $\gamma = 10$ und $\gamma = 20$ überhaupt keine Unterschiede im Verhalten ver-

schiedener Elektrolyte mehr gefunden werden. Bei diesen Versuchen waren HCl , H_2SO_4 , NaCl - und KJ -Lösungen verwendet worden. Dies hat immerhin insofern ein gewisses Interesse, als daraus folgt, daß das Leitvermögen, falls es bei diesen hohen Frequenzen ein anderes als für Gleichstrom sein sollte, es sich für alle der genannten Substanzen in gleichem Maße ändern würde. Allerdings ergaben diese Messungen, wenn man die Ausschläge mit denen entsprechender Drahtwiderstände verglich, scheinbar eine Abnahme des Leitvermögens gegenüber dem für Gleichstrom; es betrugen die gefundenen Abweichungen bei $\gamma = 6$ etwa 11, bei $\gamma = 23$ etwa 28 Proz. Diese Erscheinung erklärt sich ungezwungen durch die Annahme, daß der Dämpfungsfaktor α des Systems beim Einschalten des Elektrolytkondensators um einen sehr geringen Betrag kleiner¹⁾ ist als bei Verwendung des Vergleichsdrahtes. Denn bei der Untersuchung so gut leitender Lösungen fallen die Widerstände der mit ihnen gefüllten Kondensatoren auf 0,3 bzw. 1,5 Ohm für Kondensator IV und II. Da die η -Werte jetzt sehr nahe bei 1 liegen, genügt eine Änderung von α um 0,3 bzw. 2 Promille zur quantitativen Erklärung.

Man darf daher aus dieser Erscheinung keinesfalls schließen, daß das Leitvermögen der Elektrolyte bei hohen Frequenzen geändert wird; man darf vielmehr umgekehrt aus der Tatsache, daß bei kleineren Werten von γ , in dem Gebiete, wo die Dielektrizitätskonstante die Größe der Ausschläge nicht mehr, kleine Änderungen von α sie noch nicht wesentlich beeinflussen, das Leitvermögen $= \sigma$ gefunden wird, den Schluß ziehen, daß anomale Absorption des Wassers bei dieser Frequenz noch nicht merklich in Betracht zu ziehen ist.

Abgesehen von dieser, übrigens nur nebenbei untersuchten Frage richtete sich unser Interesse bei der Untersuchung besser leitender Lösungen auf einen anderen Punkt. Unsere Messungen an verdünnten Lösungen hatten die Möglichkeit erkennen lassen, daß das bei CuSO_4 so deutlich in Erscheinung tretende Wiederanwachsen der Dielektrizitätskonstante sich auch bei Elektrolyten wie NaCl und anderen, wenn auch in viel schwächerem Maße, wiederfindet. Wir untersuchten daher, besonders ausführlich bei NaCl -Lösungen, ob sich in der Nachbarschaft rechts des Minimums ein Überschneiden der HCl - durch die NaCl -

1) Kleineres α bedeutet größere Dämpfung.

Kurve zeigen würde. Mit Sicherheit konnten wir ein solches nicht nachweisen. Es wäre natürlich auch denkbar, daß auch HCl ein solches Wiederansteigen zeigt; eine genauere Untersuchung in diesem Gebiete ist jedoch nur bei Anwendung noch kürzerer Wellen möglich. Wir konnten in diesem Gebiete nur feststellen, daß die LiCl-Kurve¹⁾ noch deutlich unterhalb der NaCl-Kurve verläuft, jedenfalls bis zu $\gamma = 1,5$.

Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Konzentration der Lösungen

Wir haben von unserem Meßprinzip ausgehend, die Dielektrizitätskonstante der Lösungen bisher lediglich als Funktion des Leitvermögens dargestellt. Im folgenden soll nun, indem wir den Gehalt der Lösungen aus ihrer Leitfähigkeit²⁾ ermitteln, die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstante von der Äquivalentkonzentration gegeben werden. Wir beschränken uns dabei im wesentlichen auf HCl-, NaCl- und LiCl-Lösungen einerseits und CuSO₄-Lösungen andererseits, mit denen wir zur Erprobung unserer Methode vorwiegend gearbeitet haben. Die erste Gruppe stellt einen Typus dar, bei dem mit Sicherheit nur eine schwache Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante gegenüber der des Lösungsmittels beobachtet ist, während CuSO₄ als Vertreter der Elektrolyte angesehen werden soll, bei denen nach anfänglicher Erniedrigung mit steigender Konzentration ein verhältnismäßig starkes Anwachsen über den Dielektrizitätskonstantenwert des reinen Lösungsmittels hinaus stattfindet.

Elektrolyte mit schwacher Erniedrigung

Wir sehen bei diesen zunächst von der Möglichkeit ab, daß ein Minimum der Dielektrizitätskonstante vorhanden sein kann und nehmen einen linearen Abfall von der Konzentration 0 bis zu derjenigen eines Elektrolyten an, bei welcher für die von uns benutzte Wellenlänge das Ausschlagsminimum beobachtet ist. Indem wir nun für HCl an dieser Stelle eine Erniedrigung gefunden haben, die zwischen 2 und 3 liegen dürfte, so erhalten wir bei Benützung des Hückelschen Ansatzes $\Delta\epsilon = 2\delta$. Äquivalentkonzentration für den Proportionalitätsfaktor

$$\delta = \frac{1}{2} 2,4 \cdot 10^3 / 3,4 = 35$$

1) Dies zeigen u. a. bei graphischer Auftragung die in Tab. 4 mitgeteilten Resultate.

2) Mit Hilfe der Landolt-Börnsteinschen Tabellen.

In entsprechender Weise ergibt sich

$$\text{für NaCl } \delta = \frac{1}{2} \quad 3,0,15 = 10$$

$$\text{für LiCl } \delta = \frac{1}{1} \quad 3,6,0,17 = 10,5$$

KCl, das wir nur in orientierender Weise untersucht haben, dürfte etwa denselben Wert wie NaCl bzw. LiCl ergeben.

Diese Ergebnisse stehen in starkem Widerspruch zu den Resultaten, welche andere Forscher in neuerer Zeit gefunden haben. Wir nehmen hier nur Bezug auf die Messungen von Walden, Ulich und Werner, welche Autoren für KCl, allerdings nur bis zu Konzentrationen von maximal $1,48 \cdot 10^{-3}$, den Proportionalitätsfaktor $\delta = 810$ angeben. Sie haben bekanntlich mit einer Resonanzmethode gemessen; ihre Dielektrizitätskonstantenwerte sollen auf weniger als 1 Promille genau sein, so daß die Erniedrigung, die bei einer Konzentration von $1,48 \cdot 10^{-3}$ Mol/Liter 2,4 betragen soll, auf etwa 3 Proz. richtig bestimmt wäre. Nun können wir in Anbetracht der großen Schwierigkeiten, welche die Messung des Absolutwertes von ϵ nach unserer Methode vorläufig noch macht, nicht entfernt eine ähnliche Genauigkeit beanspruchen, aber selbst wenn wir einige Hundert Prozent Fehler für die Erniedrigung $\Delta \epsilon$ zulassen, was wir für sehr unwahrscheinlich halten, so lassen sich ihre und unsere Ergebnisse bei Annahme eines linearen Abfalls nicht miteinander vereinigen. Nun liegt es natürlich nahe anzunehmen, daß der lineare Abfall der Dielektrizitätskonstante sehr bald nach den höchsten von Walden, Ulich und Werner untersuchten Konzentrationen aufhört und daß bald darauf ein langsames Wiederansteigen der Dielektrizitätskonstante mit zunehmender Konzentration einsetzt. Wir glauben indessen aus der Auswertung unserer Kurven schließen zu müssen, daß ein Abfall der Dielektrizitätskonstanten bis zu Konzentrationen von etwa $3 \cdot 10^{-2}$ stattfindet und daß erst dann ein Umbiegen¹⁾ beginnt (vgl. Fig. 11). Wenn diese Berechnungen, deren Sicherheit wir allerdings nicht sehr hoch bewerten, einigermaßen zutreffen, so erhält man für das linear verlaufende Kurvenstück einen Proportionalitätsfaktor $\delta \sim 20$, also einen Wert, der immer noch sehr weit von 810 entfernt ist. Da wir diese Frage

1) Es ist allerdings möglich, daß bei NaCl usw. das Umbiegen nicht reell, sondern durch Störungen vorgetäuscht ist. Vgl. hierzu S. 750 dieser Abhandlung.

mit der hier beschriebenen Versuchsanordnung nicht entscheiden konnten, haben wir im Gebiet sehr verdünnter Lösungen Messungen nach der Resonanzmethode angestellt, und zwar einmal nach der zweiten Drudeschen Methode unter Anwendung ungedämpfter Schwingungen mit unserem Bolometer als Indikator, und dann direkt nach dem von Walden, Ulich und Werner angegebenen Verfahren. Wir berichten über diese Versuche ausführlich an anderer Stelle¹⁾ und führen hier nur als Ergebnis derselben an, daß wir die Resultate von Walden,

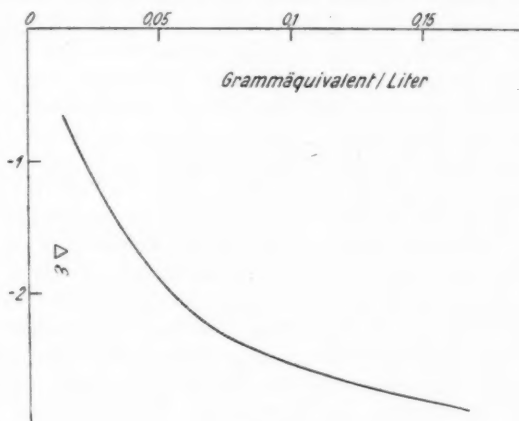


Fig. 11

Ulich und Werner nicht bestätigen konnten, daß vielmehr die Erniedrigungen sehr viel kleiner gefunden wurden, so daß sich dabei kein Widerspruch zu der vorstehend mitgeteilten Größenordnung ergibt.

Wir geben in Fig. 11 noch eine Kurve für NaCl, in welcher wir die Ergebnisse der Messungen in verschiedenen Leitfähigkeitsbezirken vereinigt haben; sie soll den Verlauf der Dielektrizitätskonstanten-Änderungen in dem Konzentrationsbereich von $1 \cdot 10^{-2}$ bis etwa $2 \cdot 10^{-1}$ Mol/Liter darstellen. Die zugrunde gelegten Werte sind berechnet wieder unter der Annahme, daß die Dielektrizitätskonstante der jeweils gleich-

1) In einer demnächst in der Physikalischen Zeitschrift erscheinenden Mitteilung.

leitenden HCl-Lösung gleich der des Wassers sei. Was die Zuverlässigkeit des Kurvenverlaufs betrifft, so bemerken wir, daß zwar im Gebiete der verdünnten Lösungen die aus verschiedenen Versuchsreihen erhaltenen Einzelwerte stark streuen, daß wir aber doch die Krümmungstendenz der Kurve für rell halten. Es erscheint aber fraglich, ob man aus diesem Verlauf nun schließen darf, daß die Abnahme der Dielektrizitätskonstante nicht linear mit der Konzentration verlaufe. Man kann erwarten, daß diese Krümmung durch die Apparatur zustandekommt, nämlich dann, wenn die Größe der dielektrischen Verluste in den Trägern $H^1)$ von der Leitfähigkeit der Füllung abhängt. Denn berechnet man die Dielektrizitätskonstante der NaCl-Lösung gegen eine HCl-Lösung nach Gl. (9), so vergleicht man eine schlechterleitende mit einer besserleitenden (vgl. Fig. 6 und Tab. 5). Ist nun bei der ersteren der gleichzeitig stattfindende dielektrische Verlust größer, so wird die Dielektrizitätskonstante noch kleiner gefunden als sie ist, wodurch ein an sich linearer Kurvenverlauf in dem Sinne wie in Fig. 11 deformiert würde. Von dieser Fehlerquelle ist man prinzipiell frei, wenn man die Dielektrizitätskonstante aus dem Ausschlagsverhältnis gleichleitender Lösungen berechnet; indessen werden gerade im Gebiete verdünnter Lösungen wegen des starken Einflusses von κ bei geringer Leitfähigkeit die Berechnungen sehr unzuverlässig. Wir möchten daher vorläufig über die Elektrolyte des Typus I mit Sicherheit nur so viel aussagen, daß die Dielektrizitätskonstante auch bei verhältnismäßig hohen Konzentrationen nur wenig von der des Wassers abweicht. Insofern können unsere Ergebnisse als eine Bestätigung der Hückelschen Rechnungen aufgefaßt werden, welche für HCl, KCl, NaCl und LiCl ebenfalls auf sehr kleine Werte für den Proportionalitätsfaktor δ führen.

Elektrolyte mit starken Änderungen

Für $CuSO_4$ als Vertreter dieser Gruppe zeigt Fig. 12 den Verlauf der Dielektrizitätskonstantenänderung mit der Konzentration. Die Kurve ist, wie die vorstehende, aus den Ergebnissen mehrerer Einzelkurven erhalten. Man sieht deutlich, daß wir uns schon bei den schwächsten der untersuchten Konzentrationen im Gebiete eines sehr flach verlaufenden

1) Vgl. S. 732.

Minimums befinden, worauf dann bald ein starkes Anwachsen stattfindet, das, wenn auch mit abnehmender Stärke bis zu den höchsten Konzentrationen, hier bis zur Löslichkeitsgrenze andauert. Was die Sicherheit betrifft, die wir dem dargestellten

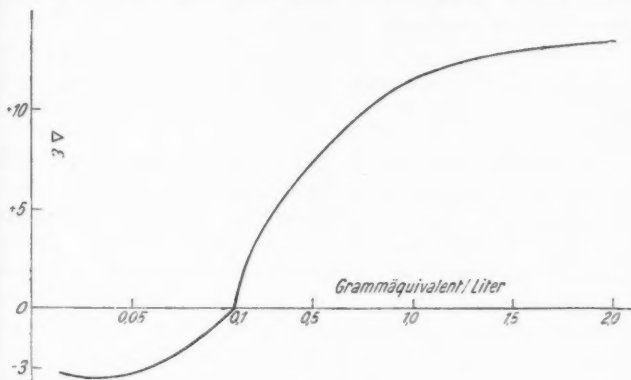


Fig. 12

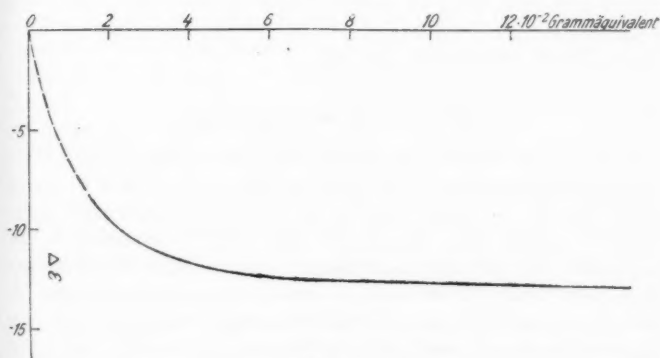


Fig. 13

Verlauf beimessen, so halten wir dieselbe, zumal in dem Konzentrationsbereich zwischen 0,08 und 0,5, für gut. Links von diesem Gebiet möchten wir ihn wegen des Einflusses der dielektrischen Verluste, rechts davon wegen der abnehmenden Empfindlichkeit der Methode vorsichtiger bewerten. Was die

Zahlenwerte anbetrifft, so ist zu berücksichtigen, daß sie unter der willkürlichen Voraussetzung über die Dielektrizitätskonstante der Vergleichs-HCl-Lösungen berechnet sind; hierdurch könnte sich später zur eventuellen Richtigstellung neben einer kleinen Vertikalverschiebung auch eine geringe Drehung der Kurve als notwendig erweisen.

Neuere Messungen an Elektrolyten von diesem Typus sind uns nicht bekannt geworden. Die älteren von Drude an CuSO_4 ausgeführten lassen die hier gefundene Erhöhung nicht erkennen.

Schließlich geben wir in Fig. 13 den Verlauf für ein Salz, das uns bei einer flüchtigen Durchprüfung einer größeren Zahl von Substanzen durch sein besonderes Verhalten aufgefallen war. Das Natriumoleat zeigte, wie schon erwähnt, bei der Messung gegenüber gleichleitenden HCl-Lösungen so starke Ausschlagsverminderungen, daß, wenn man dieselben auf Dielektrizitätskonstantenerniedrigung zurückführt, bei wesentlich geringeren Äquivalentkonzentrationen sich ebenso große Änderungen ergeben wie bei CuSO_4 , nur im entgegengesetzten Sinne. Solange diese Lösungen jedoch nicht in einem Minimumsgebiet untersucht sind, muß es unentschieden bleiben, ob es sich hier wirklich um eine Abnahme der Dielektrizitätskonstante oder um anomale Absorption handelt.

Besprechung der Ergebnisse

In der neueren Auffassung über die Natur der elektrolytischen Lösungen, wie sie im Anschluß an Bjerrum in erster Linie von Debye und Hückel sowie von Hückel allein entwickelt worden ist, besitzt die Dielektrizitätskonstante der Lösungen eine für die quantitative Beschreibung der Verhältnisse wesentliche Bedeutung, da der Proportionalitätsfaktor δ , der die molare Änderung der Dielektrizitätskonstante mißt, in engem Zusammenhang mit den Ionenradien steht. Es wäre daher von großer Bedeutung, durch genaue Messungen der Dielektrizitätskonstantenänderungen eine Vergleichsmöglichkeit mit den von Hückel und neuerdings von Harned und Åkerlöf¹⁾ auf anderem Wege erhaltenen δ -Werten zu gewinnen. Nun sind die so für HCl, NaCl und LiCl berechneten molaren

1) H. S. Harned u. G. Åkerlöf, Phys. Zeitschr. 27. S. 411. 1926.

Erniedrigungen außerordentlich klein; ihre Zahlenwerte liegen für die obigen, vorläufig allein zu vergleichenden Elektrolyte zwischen 12 und 4. Unsere Messungen geben gleichfalls sehr kleine Erniedrigungen, da aber die Genauigkeit unserer Absolutwertmessungen für die Dielektrizitätskonstante im besten Fall mit 5 Proz. zu bewerten ist, so ist bei Konzentrationen von $3,4 \cdot 10^{-2}$ bis $1,7 \cdot 10^{-1}$ Mol/Liter jede Möglichkeit eines quantitativen Vergleichs vollkommen ausgeschlossen, da die nach Hückel zu erwartenden Änderungen innerhalb der Unsicherheiten liegen, die wir für unsere Dielektrizitätskonstantenwerte erhalten. Nur insofern kann man von einer Bestätigung durch unsere Versuche sprechen, als unsere Erniedrigungen jedenfalls größenordnungsmäßig dieselben sind. Es erscheint nicht überflüssig, dies zu betonen, indem andere Autoren, wie erwähnt, mehr als hundertmal so große Erniedrigungen gefunden zu haben glauben.

Da wir innerhalb der Meßgenauigkeit für unsere Absolutwerte freie Hand haben, eine der von Hückel berechneten molaren Erniedrigungen dem betreffenden Elektrolyten, etwa HCl zuzuordnen, so ist in Anbetracht der ziemlich hohen relativen Meßgenauigkeit unseres Verfahrens wenigstens die Möglichkeit gegeben, die Faktoren δ für verschiedene Elektrolyte untereinander zu vergleichen. Wenn man so für HCl nach Hückel $\delta = 10$ setzt, so ergibt sich aus unseren Werten für NaCl $\delta = 4,7$, für LiCl $\delta = 7$, während Hückel 4,5 bzw. 10 als entsprechende Werte angibt.

Trotz dieser guten Bestätigung scheint doch ein erheblicher Widerspruch zwischen Hückels und unseren Ergebnissen darin zu liegen, daß unsere Messungen keinen linearen Abfall, sondern das Erreichen eines Minimums und ein Wiederanwachsen der Dielektrizitätskonstante mit zunehmender Konzentration anzudeuten scheinen. Das aber ließe sich nur durch das Auftreten von Komplexionen erklären, was hier wohl ausgeschlossen sein dürfte. Da wir indessen dieses Wiederanwachsen vorläufig nur mit Vorbehalt mitteilen — es ist, wie wir sahen, nicht unmöglich, daß es durch ein Zusammenwirken einer Dielektrizitätskonstantenabnahme und der dielektrischen Verluste in unserer Versuchsanordnung vorgetäuscht wird¹⁾ —, so kann

1) Wenn nämlich die Hartgummiverluste im System bei gutleitenden Elektrolyten kleiner sind als bei schlechtleitenden.

man diese Unstimmigkeit zunächst noch nicht als eine Widerlegung der Hückelschen Ergebnisse ansehen.

Für die Elektrolyte der Gruppe II, welche erheblich größere, zuverlässiger zu bestimmende Änderungen der Dielektrizitätskonstante zeigen, liegen zurzeit noch keine Möglichkeiten zur quantitativen Prüfung der Theorie vor. Für das verhältnismäßig starke Wiederanwachsen der Dielektrizitätskonstante wird man das Auftreten von Komplexionen annehmen müssen, welche Ansicht für den Fall eines derartigen Verhaltens von verschiedenen Seiten¹⁾ ausgesprochen worden ist. Es erscheint noch verfrüht, aus unseren Beobachtungen an verhältnismäßig wenig Substanzen weitergehende Schlüsse in dieser Richtung zu ziehen. Indessen möchten wir doch auf die Tatsache hinweisen, daß die stärksten bisher von uns beobachteten Erhöhungen bei Sulfaten²⁾ gefunden worden sind. Selbst bei den Sulfaten der Alkalimetalle haben wir, wie erwähnt, eine deutliche Erhöhung gegenüber HCl-Lösungen finden können. Es ist dies um so bemerkenswerter, als auch Harned und Åkerlöf³⁾ für diese beiden eine Sonderstellung fanden, so daß man auch aus ihren, auf ganz anderem Wege gefundenen Ergebnissen auf eine Erhöhung der Dielektrizitätskonstante schließen kann.

Zusammenfassung

Die Resultate unserer bisherigen experimentellen Untersuchungen lassen sich kurz folgendermaßen zusammenfassen:

Die von uns entwickelte Dekrementsmethode zur Messung der Dielektrizitätskonstante verhältnismäßig gutleitender Elektrolytlösungen wurde auf ihre Brauchbarkeit für Absolutmessungen geprüft. Dabei ergab sich eine Anzahl von Fehlerquellen, deren Beseitigung erst teilweise gelungen ist. Die Genauigkeit, mit der Dielektrizitätskonstanten wäßriger Lösungen von einem Leitvermögen bis zu $1,5 \cdot 10^{-2}$ gemessen werden können, wird auf etwa 5 Proz. geschätzt. Es besteht begründete Aussicht, die Methode weiterhin verbessern zu können.

1) P. Walden u. H. Ulich, *Zeitschr. f. Phys. Chem.* **110**. S. 44. 1924; H. S. Harned u. G. Åkerlöf, *a. a. O.*, S. 427.

2) CuCl_2 z. B. zeigt nach vorläufigen Messungen im Minimum der Leitfähigkeit nur eine kleine Zunahme gegen HCl.

3) Vgl. ihre Tab. XXIV, *a. a. O.*, S. 446.

Relative Messungen lassen sich mit einer wesentlich größeren Sicherheit vornehmen, die unter optimalen Bedingungen auf mindestens $\frac{1}{2}$ Proz. geschätzt werden kann. Die Brauchbarkeit der Methode wurde auch durch Untersuchung von Lösungen mit künstlich veränderter Dielektrizitätskonstante geprüft.

Die bisher untersuchten Elektrolyte lassen sich ihrem Verhalten nach in zwei Gruppen einteilen, von denen die erste solche umfaßt, die auch bei höherer Konzentration nur eine geringe Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante erkennen lassen. Anzeichen für eine Zunahme bei höheren Konzentrationen liegen vor, doch kann das Vorhandensein einer solchen nicht mit Sicherheit behauptet werden. In diese Gruppe gehören HCl und die Chloride der Alkalimetalle sowie eine Reihe weiterer in der Arbeit angeführter Alkalisalze. Von dieser Gruppe wurde HCl als willkürliche Normale gewählt, dessen Dielektrizitätskonstante bei jeder Leitfähigkeit gleich der des Wassers gesetzt, um gleichleitende Lösungen anderer Elektrolyte dagegen zu vergleichen. Die Elektrolyte der zweiten Gruppe zeigen bei geringen Konzentrationen gleichfalls eine Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante. Bei zunehmender Konzentration nimmt die Dielektrizitätskonstante nach Überschreiten eines Minimums verhältnismäßig stark zu über den Dielektrizitätskonstantenwert des reinen Lösungsmittels hinaus. Als Vertreter dieser Gruppe wurde CuSO_4 ausführlich untersucht. Ein analoges Verhalten zeigten die Sulfate einiger anderer Schwermetalle, in sehr viel geringerem Maße die der Alkalimetalle. Die Ergebnisse unserer Messungen sind durch eine Reihe von Kurvenbildern veranschaulicht.

Die für die Gruppe I gemessenen Erniedrigungen sind ihrer Größenordnung nach die gleichen, wie sie sich aus der Theorie von Hückel berechnen; auch hinsichtlich der Reihenfolge der molaren Erniedrigungen besteht eine befriedigende Übereinstimmung.

Die von uns gemessenen Erniedrigungen bei Elektrolyten der Gruppe I sind sehr viel kleiner als die von anderen Autoren in neuerer Zeit bestimmten. Versuche mit Resonanzmethoden, über die wir an anderer Stelle berichten, sprechen zugunsten unserer Ergebnisse.

Störungen durch anomale Absorption des Wassers sind bei unseren Messungen nicht erkennbar gewesen. Hingegen zeigten Natriumoleatlösungen einen Effekt, der als eine starke Erniedrigung der Dielektrizitätskonstante aufgefaßt werden kann, möglicherweise aber auf anomale Absorption in der Lösung zurückzuführen ist. Eine Entscheidung hierüber kann erst nach Abänderung der Versuchsanordnung getroffen werden.

Die Versuche werden fortgesetzt.

Bei diesen Untersuchungen ist uns wertvolle Unterstützung durch Verfügungstellung von Apparaten zuteil geworden von Seite der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sowie seitens der Nachrichtenabteilung der Torpedoinspektion der Reichsmarine. Wir möchten auch an dieser Stelle unseren aufrichtigen Dank zum Ausdruck bringen.

Kiel und Stuttgart, im August 1926.

(Eingegangen 28. August 1926)

10.

ei
en
d-
n,
g
h

g
n
ie
er
n